

ORSAY

Série A

N° d'ordre

678

Inscrit aux archives originales

du Centre de Documentation

C.N.R.S. sous le N° A.O. 5254

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

TRAN-DINH-SON

Docteur 3ème Cycle

**PHOTOLYSE ET RADIOLYSE DU NITROMETHANE
EN PHASE LIQUIDE**

Soutenue le 3 novembre 1970, devant la Commission d'Examen

M. M. MAGAT

Président

Mme R. MARX

MM. D. MASSIGNON

Examineurs

J. SUTTON

ORSAY
Série A
N° d'ordre
678

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le N° A.O. 5254

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

TRAN-DINH-SON

Docteur 3ème Cycle

**PHOTOLYSE ET RADIOLYSE DU NITROMETHANE
EN PHASE LIQUIDE**

Soutenue le 3 novembre 1970, devant la Commission d'Examen

M. M. MAGAT Président

Mme R. MARX

MM. D. MASSIGNON Examinateurs

J. SUTTON



Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Service de Chimie Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay sous la direction de Monsieur M. MAGAT, Professeur et Chef du Département de Chimie Physique de la Faculté des Sciences d'Orsay. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements pour ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame R. MARX, Maître de conférence à la Faculté des Sciences d'Orsay et Monsieur D. MASSIGNON, Chef du Service de Chimie Physique qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je voudrais adresser ma sincère reconnaissance à Monsieur H. HERING, ancien Chef du Service de Chimie Physique pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et pour sa lecture critique de mon manuscrit.

Que Monsieur J. SUTTON, adjoint au Chef du même service, qui m'a confié le sujet de cette étude, m'a conseillé et aidé par ses discussions fructueuses tout au long de mon travail, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance la plus sincère.

Je remercie Monsieur F. BARAT pour son amicale collaboration ainsi que tous mes amis du service, en particulier, Mesdames MOREAU, NGUYEN-MAU, Messieurs DEVILLERS, POTIER pour l'aide qu'ils m'ont apportée.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552006_0023

TABLE DES MATIERES.

	Pages
INTRODUCTION	5
Chapitre I - PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU NITROMETHANE	11
I.1. Propriétés physiques	11
A - Propriétés électroniques du nitrométhane	11
B - Effets des solvants sur les propriétés électroniques du nitrométhane	12
C - Tautomérisation du nitrométhane	13
I.2. Propriétés chimiques	15
A - Réactions avec les électrons hydratés et les radicaux (H, OH, CH ₃)	15
B - Réactions avec quelques produits stables	17
Bibliographie du chapitre I.	20
Chapitre II - PARTIE EXPERIMENTALE	25
II.1. Produits	25
II.2. Technique de préparation des échantillons	27
II.3. Appareil d'extraction des gaz, produits lors de l'irradiation	31
II.4. Analyse des produits	33
Bibliographie du chapitre II.	38
Chapitre III - PHOTOLYSE DE L'ACETONE EN SOLUTION AQUEUSE EN PRESENCE DU NITROMETHANE	41
III.1. Conditions expérimentales	42
III.2. Résultats	43
III.3. Discussion	45
III.4. Conclusion	48
Bibliographie du chapitre III.	50

Chapitre IV - PHOTOLYSE DU NITROMETHANE EN SOLUTION AQUEUSE	53
IV.1. Conditions expérimentales	54
IV.2. Résultats expérimentaux	55
A - Photolyse continue à 253,7 nm	55
B - Photolyse éclair	57
IV.3. Discussion	59
IV.4. Conclusion	61
Bibliographie du chapitre IV.	62
Chapitre V - PHOTOLYSE DU NITROMETHANE EN PHASE LIQUIDE	65
V.1. Conditions expérimentales	67
V.2. Résultats	67
V.3. Discussions	70
A - Comparaison des résultats des différents chercheurs	70
B - Bilan de masse	72
C - Mécanismes de décomposition du nitrométhane et de formation de différents produits	74
V.4. Conclusion	82
Bibliographie du chapitre V.	83
Chapitre VI - RADIOLYSE DU NITROMETHANE PUR EN PHASE LIQUIDE	87
VI.1. Conditions expérimentales	89
VI.2. Résultats	90
VI.3. Discussions	92
A - Comparaison des résultats des différents chercheurs	92
B - Bilan de masse	95
C - Comparaison des résultats de photolyse et de radiolyse	98
D - Mécanisme de décomposition du nitrométhane et de formation des produits	101
VI.4. Conclusion	110
Bibliographie du chapitre VI.	113
CONCLUSION GENERALE.	115

PHOTOLYSE ET RADIOLYSE DU NITROMETHANE EN PHASE LIQUIDE

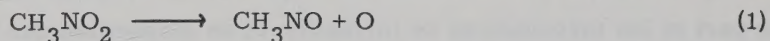
INTRODUCTION.

Le nitrométhane est un solvant industriel important. Il est aussi employé comme comburant dans les moteurs de fusées [1]. C'est enfin, en chimie sous rayonnement, un bon capteur d'électrons solvatés et de radicaux libres [2] [4].

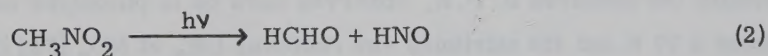
Le nitrométhane a été depuis longtemps l'objet d'études physico-chimiques surtout dans le domaine de la pyrolyse et de la photolyse. On sait maintenant que sa décomposition mène, par la formation des radicaux et molécules tels que $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$, $\text{HNO} + \text{HCHO}$, $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$, aux produits stables : NO , N_2O , NO_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_3NO , HCHO , etc... Ainsi la complexité du système comme la nature des produits mis en jeu (oxydes d'azote, oxydes de carbone, hydrocarbures) ne sont pas sans rappeler les problèmes posés par la radiolyse ou la photolyse des aérosols atmosphériques et tout renseignement d'ordre physico-chimique sur ce sujet doit aider à la compréhension des phénomènes de pollution.

Les études de décomposition du nitrométhane (pyrolyse, photolyse, radiolyse) sont nombreuses [2]-[28], mais d'importants désaccords subsistent encore quant aux rendements et mécanismes de formation des produits stables observés.

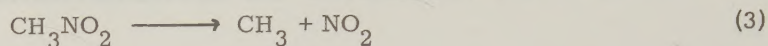
La première étude de la pyrolyse du nitrométhane en phase gazeuse par TAYLOR et VESSELOVSKY [5] a conduit ces auteurs à la conclusion que la réaction est homogène, du premier ordre et possède une énergie d'activation de l'ordre de 61 kcal/mole ; ces auteurs ont suggéré que la première étape de la décomposition est la suivante :



HIRSCHLAFF et NORRISH (1936) [12] d'une part, THOMPSON et PURKIS (1936) [13] d'autre part, ont proposé la réaction (2) comme le processus primaire de la photolyse du nitrométhane en phase gazeuse :



Plus tard, COTTRELL et coll. [6] [7] (1950-1951) ayant réétudié la pyrolyse du nitrométhane et obtenu une valeur plus précise de l'énergie d'activation (52,3 kcal/mole) à peu près égale à l'énergie de la liaison C-N de CH_3NO_2 , ont conclu que le processus primaire de décomposition est la réaction (3)



Cette hypothèse fut acceptée par les chercheurs ultérieurs tant pour la pyrolyse que pour la photolyse du nitrométhane en phase gazeuse, néanmoins ce n'est qu'en 1964 que Mc GARVEY et Mc GRATH [26] observent pour la première fois les spectres d'absorption des radicaux CH_3 et NO_2 en employant la technique de photolyse éclair. Cette observation est confirmée ensuite par NAPIER et NORRISH (1967) [27] en utilisant la même méthode.

En phase liquide, il existe très peu de travaux concernant la photolyse ou la radiolyse du nitrométhane et les résultats obtenus par divers chercheurs sont très différents. Non seulement les mécanismes de formation des produits observés sont mal connus mais de plus les processus primaires de la décomposition photolytique et radiolytique restent encore hypothétiques¹⁾.

REBERT (1962) [18], PASZYC (1965) [19] et CUNDALL (1967) [21] ont admis que le nitrométhane pur photolysé en phase liquide se décompose suivant la réaction (3) comme en phase gazeuse, néanmoins aucune preuve concrète n'a été apportée pour soutenir cette hypothèse.

En ce qui concerne la radiolyse, PASZYC [19] a pensé que la réaction (3) est aussi le processus primaire de la décomposition du nitrométhane, par contre CUNDALL et coll. [21] ont invoqué en radiolyse des réactions ioniques semblables à celles observées par spectrographie de masse pour les espèces CH_3NO_2^+ et CH_3NO_2^- .

Ces différentes hypothèses sur les processus primaires de photolyse et de radiolyse seront analysées plus longuement aux chapitres V et VI.

Ce travail qui est relatif à la photolyse du nitrométhane pur ou dilué dans l'eau ainsi qu'à la radiolyse de ce produit en phase liquide à la température ambiante, a plusieurs buts :

- déterminer le comportement chimique du nitrométhane vis-à-vis des radicaux méthyles, formés dans la photolyse et la radiolyse du nitrométhane,
- identifier et doser quantitativement les produits formés en employant des doses aussi faibles que possible, permettant de serrer au plus près les rendements initiaux des différents produits,
- établir les processus primaires de décomposition photolytique ou radiolytique du nitrométhane d'une part et les mécanismes de formation et de disparition des produits observés d'autre part.

L'interprétation des résultats et l'établissement d'un mécanisme réactionnel font appel aux propriétés physico-chimiques du nitrométhane. Le premier chapitre est consacré

1) Cependant les spectres R.P.E. observés hors de la photolyse ou de la radiolyse du nitrométhane à 77 K ont été attribués aux radicaux CH_3 et NO_2 [24] [25] [28].

à un résumé de ces propriétés et traite notamment du comportement chimique de ce produit vis-à-vis des électrons hydratés et des radicaux H, OH.

Au chapitre II sont décrites les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. On y décrit en particulier la purification du nitrométhane ; seul, en effet, un produit très pur permet de ne pas modifier les réactions lentes qui suivent les irradiations (réactions de "post-effet").

Le chapitre III "Photolyse de l'acétone en solution aqueuse en présence du nitrométhane" expose les résultats concernant le comportement du nitrométhane vis-à-vis des radicaux méthyles provenant de la photolyse de l'acétone en solution aqueuse et explique le faible rendement de méthane trouvé lors de la photolyse ou de la radiolyse du nitrométhane. Ces résultats permettent de plus de calculer les rapports de constantes de vitesse de quelques produits avec les radicaux méthyles.

Le chapitre IV a pour objet la photolyse éclair et continue du nitrométhane en solution aqueuse et démontre que sous ces conditions, le nitrométhane se décompose suivant la réaction (3).

Les résultats de la photolyse du nitrométhane pur sont mentionnés dans le chapitre V ; ils ont permis grâce aux renseignements cinétiques tirés des chapitres III et IV de proposer un mécanisme réactionnel permettant une interprétation cohérente de l'ensemble des produits observés.

Enfin, le chapitre VI est consacré à la radiolyse du nitrométhane par les rayonnements γ du cobalt 60 à la température ambiante. La comparaison des résultats de photolyse et de radiolyse a permis de démontrer qu'en plus de la réaction (3), d'autres processus, ionique et intramoléculaire, devaient nécessairement être envisagés.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION.

- [1] "Organic chemistry" Louise KELLEY
2e Ed Mc Graw-Hill, New York - Toronto - London 1957, p. 303

- [2] CHACHATY C.
C.R. Acad. Sc. Paris 1966, 262, 680

- [3] ASMUS K.D., HENGLEIN A., BECK G.
Ber. Bun. Phys. Chem., 1966, 70, 459

- [4] SUTTON J., TRAN-DINH-SON
J. Chim. Phys., 1967, 64, 688

- [5] TAYLOR A., VESSELOVSKY V.V.
J. Phys. Chem., 1935, 39, 1095

- [6] COTTRELL T.L., REID T.J.
J. Chem. Phys., 1950, 18, 1306

- [7] COTTRELL T.L., GRAHAM T.E., REID T.J.
Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1089

- [8] FREJACQUES C.
C.R. Acad. Sc. Paris, 1950, 231, 1061

- [9] HILLENBRAND L.J., KILPATRICK M.L.
J. Chem. Phys., 1951, 19, 381

- [10] HILLENBRAND L.J., KILPATRICK M.L.
J. Chem. Phys., 1953, 21, 525

- [11] GRAY P., YOFFE A.D., ROSELAAR L.
Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1489
- [12] HIRSCHLAFF E., NORRISH R.G.W.
J. Chem. Soc., 1936, 1580
- [13] THOMPSON H.W., PURKIS C.H.
Trans. Faraday Soc. 1936, 32, 1466
- [14] DALBY F.W.
Can. J. Phys., 1958, 36, 1336
- [15] BROWN H.W., PIMENTEL G.C.
J. Chem. Phys., 1958, 29, 883
- [16] PIMENTEL G.C., ROLLEFSON G.
"Formation and Trapping of Free-Radicals"
A.M. Bass et H.P. Broida, Ed. Academic Press, Inc. New York, N.Y. 1960,
p. 97
- [17] NICHOLSON A.J.C.
Nature, 1961, 190, 143
- [18] REBBERT R.E., SLAGG N.
Bull. Soc. Chim. Belges, 1962, 71, 709
- [19] PASZYC S.
Photochem. Photobiol., 1965, 4, 841
- [20] CUNDALL R.G., LOCKE A.W., STREET G.C.
Nature, 1966, 210, 1354
- [21] CUNDALL R.G., LOCKE A.W., STREET G.C.
"The Chemistry of Ionisation and Excitation"
G.R.A. Johnson and G. Scholes. Ed. Taylor and Francis Ltd. London, 1967
p. 131
- [22] TRAN-DINH-SON
Thèse 3ème cycle, Faculté des Sciences de Paris, 1967
- [23] COREY J.L., FIRESTONE R.F.
J. Phys. Chem., 1970, 74, 1425

- [24] BIELSKI B.H.J. , TIMMONS R.B.
J. Phys. Chem. , 1964, 68, 347
- [25] CHACHATY C.
J. Chim. Phys. , 1965, 62, 728
- [26] Mc GARVEY J.J. , Mc GRATH W.D.
Trans. Faraday Soc. , 1964, 60, 2196
- [27] NAPIER I.M. , NORRISH R.G.W.
Proc. Roy. Soc. , 1967, A299 , 317
- [28] TRIFOMOV V.I. , CHKHEIDE I.I.
Khimiya Vysokikh Energie, 1966, 1, 466

CHAPITRE I

PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU NITROMETHANE.

I. 1. PROPRIETES PHYSIQUES.

Le nitrométhane, premier corps de la famille des nitroalcanes, est, comme la plupart des dérivés mononitrés des carbures aliphatiques, un liquide incolore, inflammable, relativement stable et faiblement soluble dans l'eau (environ 9,5 ml par 100 ml d'eau à 25 °C).

Point d'ébullition	= 101 °C
Point de fusion	= - 28 °C
Densité	= 1,13 à 25 °C
	= 1,16 à 0 °C
Constante diélectrique	= 35,87 à 30 °C.

A) Propriétés électroniques du nitrométhane.

BROCKWAY [1], par diffraction électronique d'une part, et SMITH [2], par l'étude des spectres infrarouges et Raman d'autre part, ont pu déterminer pour la géométrie de CH_3NO_2 les valeurs suivantes :

$$r_{\text{C-N}} = 1,46 \text{ \AA} \quad ; \quad r_{\text{N-O}} = 1,21 \text{ \AA} \quad ; \quad r_{\text{C-H}} = 1,08 \text{ \AA}$$

l'angle



La structure électronique du nitrométhane a été étudiée par Mc EWEN [3] et par TANAKA [4]. Seules les trois orbitales π et les deux orbitales σ non-liantes de symétrie b_2 et a_1 ont été déterminées explicitement. Il est surprenant de constater que les deux orbitales moléculaires non liantes paraissent pratiquement dégénérées et qu'elles sont constituées presque exclusivement des fonctions $2p_x$ et $2p_y$ de l'oxygène. L'orbitale moléculaire a_1 contient une faible contribution des fonctions atomiques $2s$ et $2p_x$ du carbone qui sont désignées ensemble par C.

Les coefficients des orbitales atomiques de l'azote apparaissent comme négligeables. A partir des énergies des orbitales on peut prévoir, pour le nitrométhane, un potentiel d'ionisation de 15,51 eV correspondant à l'enlèvement d'un électron de l'orbitale πa_2 , mais expérimentalement on trouve seulement 11,34 eV [5]. Les valeurs absolues des énergies des orbitales doivent, par conséquent, être considérées avec prudence.

Le spectre électronique (d'absorption) du nitrométhane est beaucoup plus simple que celui de NO_2 . Le système de bandes compliqué dans le visible est absent et le spectre dans le proche ultraviolet permet de faire des attributions avec un degré de certitude raisonnable. Une faible bande d'absorption située à 270 nm a été étudiée à fond par plusieurs chercheurs [6]-[10] et semble avoir pour origine une transition $n - \pi^*$. Pour l'instant, il semble que, selon MORRISON [11] les états singulets et triplets de plus basse énergie soient n et π^* , hypothèse qui s'appuie sur la connaissance des spectres d'émission des nitroaromatiques. D'autre part, NAGAKURA [12] a confirmé l'existence d'une bande à 198 nm en phase gazeuse avec un coefficient d'absorption de l'ordre $5\,000 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, qu'il a attribué à une transition permise $\pi - \pi^*$.

B) Effets des solvants sur les propriétés électroniques du nitrométhane.

En phase liquide, le nitrométhane présente 2 bandes d'absorption, l'une à 270 nm ($\epsilon \simeq 12 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l'autre à 200 nm environ ($\epsilon \simeq 10^4 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [13]. La faible bande à 270 nm ne possède pas de structure fine, même dans les solvants polaires mais elle se déplace vers les courtes longueurs d'onde avec l'augmentation de la polarisation caractéristiques des composés ayant une transition $n - \pi^*$ [14]. Cependant les déplacements de cette bande $n - \pi^*$ du nitrométhane dans les solvants polaires sont relativement faibles [15]. En passant de l'heptane à l'eau, ce déplacement est de l'ordre de 7 nm.

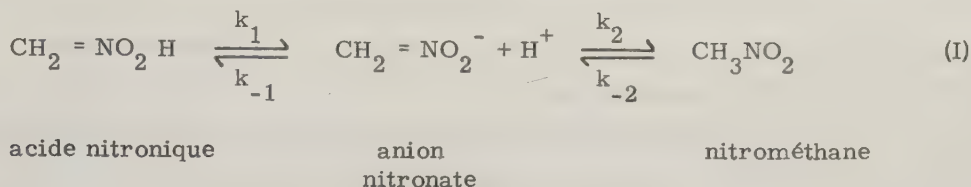
Déplacement de la bande $n - \pi^*$ du nitrométhane dans les différents solvants [14] [15].

Solvants	λ (nm)
Heptane	275
Méthanol	271,5
Eau	268,5

Selon BALASUBRAMANIAN et RAO [16], le déplacement de la bande $n - \pi^*$ des nitroalcane vers les courtes longueurs d'ondes dans les solvants non polaires et polaires semble être dû à l'interaction électrostatique entre les molécules de soluté et de solvant. Néanmoins, dans les solvants qui sont des donneurs de protons, ces déplacements sont principalement déterminés par la liaison hydrogène entre les molécules de soluté et de solvant.

C) Tautomérisation du nitrométhane.

L'étude des phénomènes de la tautomérisation acide-nitro est importante pour le développement des théories de catalyse acide-base et du transfert de proton. Dans les solutions neutres et faiblement basiques, les processus consistent principalement en un équilibre entre l'acide nitronique, l'anion nitronate et le nitrométhane :



Les acides nitroniques de formule générale $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{NO}_2\text{H}$, forment un groupe important des acides organiques. Ce sont des substances instables et de bons oxydants qui, pour la plupart, sont des acides faibles ressemblant aux acides carboxyliques [17]. Depuis leur découverte leur structure a été sujette à de nombreux débats et discussions qui ont duré pendant une cinquantaine d'années. La structure (1) acceptée actuellement a été proposée par NEF [18] et adoptée par BAMBERGER [19]. Une autre structure (2) proposée par HANTZSCH [20] est considérée comme erronée [21] - [23]



La cinétique de tautomérisation de la forme acide à la forme nitro a été l'objet de nombreuses études en milieu aqueux [24] - [26]. La transformation d'un acide nitronique en son parent (nitroalcane) suivant l'équation (I) s'effectue complètement pour tous les nitroalcane simples, en raison de l'acidité relativement faible des nitroalcane [27]. L'équilibre acide-base de l'équation (I) permet de définir avec une bonne approximation les constantes d'ionisation des acides nitroniques ($K_a^{\text{acide}} = k_1/k_{-1}$) et des nitroalcane ($K_a^{\text{nitro}} = k_2/k_{-2}$). On ignore pour l'instant les valeurs absolues de k_1 et k_{-1} pour le nitrométhane ; par contre on a réussi à mesurer les vitesses k_2 et k_{-2} en milieu aqueux à 25 °C.

Tableau des résultats obtenus avec des solutions aqueuses de nitrométhane à 25 °C [24 - 26].

K_a^{acide}	pK_a^{acide}	K_a^{nitro}	pK_a^{nitro}	k_2 l. mole ⁻¹ . s ⁻¹	k_{-2} l. mole ⁻¹ . s ⁻¹
$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25	$6,1 \cdot 10^{-11}$	10,21	$4,17 \cdot 10^{-8}$	$6,83 \cdot 10^2$

A partir des valeurs K_a^{acide} et K_a^{nitro} , nous pouvons déduire qu'à pH = 7 le nitrométhane est le produit le plus important (en solution aqueuse). La concentration de l'ion nitronate dans ces conditions est très faible $[\text{CH}_2 = \text{NO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{NO}_2] \ll 10^{-3}$, tandis que celle de l'acide nitronique est négligeable. Par contre à pH = 11, 85 % environ de nitrométhane se trouve sous forme d'ion nitronate ($\text{CH}_2 = \text{NO}_2^-$), et à pH = 12 la proportion de $\text{CH}_2 = \text{NO}_2^-$ devient supérieure à 98 %.

En milieu acide, le nitrométhane est encore stable, même à pH = 1 le rapport entre les concentrations à l'équilibre de l'acide nitronique et du nitrométhane $[\text{CH}_2 = \text{NO}_2\text{H}] / [\text{CH}_3\text{NO}_2]$ n'est qu'environ $\simeq 10^{-7}$. Cependant si l'on traite le composé sodé $\text{CH}_2\text{NO}_2^- \text{Na}^+$ par une quantité appropriée d'un acide minéral, on forme instantanément l'acide nitronique, $\text{CH}_2 = \text{NO}_2\text{H}$, et celui-ci, par une isomérisation progressive et lente, reprend la forme nitrométhane, CH_3NO_2 [28].

Au point de vue spectroscopique, quand le pH d'une solution aqueuse de nitrométhane passe graduellement de 7 à 12 (en passant par l'eau pure à une solution de 0,01 N de Na OH ou de KOH) la bande à 270 nm est progressivement masquée par une bande intense qui apparaît graduellement à 233 nm ($\epsilon_{\text{max}} \simeq 9\,000 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [12] [29] et que l'on peut attribuer avec certitude à la forme anionique $\text{CH}_2 = \text{NO}_2^-$.

A partir de la courbe de changement d'absorption en fonction du pH, la constante $\text{p}K_a^{\text{nitro}}$ a été déterminée et est égale à 10,1 à 25 °C [30]. Cette valeur est en bon accord avec celle mesurée par polarographie par NAGAKURA (10,21 à 25 °C) [12].

La nitramide (NH_2NO_2) étant isoélectronique avec l'anion du nitrométhane, présente dans l'eau une bande à 225 nm qui a été attribuée à une transition intra-moléculaire due à un transfert de charge du groupe NH_2 au groupe NO_2 [31]. La bande à 233 nm de l'anion du nitrométhane peut être interprétée de manière similaire. Cette bande peut également être le résultat du déplacement de la bande à 200 nm du groupe NO_2 . Cependant il paraît plus probable que l'effet d'un donneur d'électron attaché au groupe nitro soit de provoquer un déplacement de la bande $\pi - \pi^*$ vers les courtes longueurs d'onde [30]. NAGAKURA [12] a étudié théoriquement le couplage entre CH_2 et NO_2 et a soutenu l'hypothèse selon laquelle l'absorption à 233 nm de l'anion du nitrométhane est due à un transfert de charge ; l'absorption originale à 200 nm doit être, selon lui, considérablement déplacée vers les courtes longueurs d'onde. Cependant seule l'étude de ce produit dans l'ultraviolet plus lointain pourra éclaircir cette question.

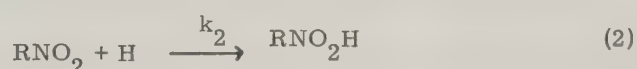
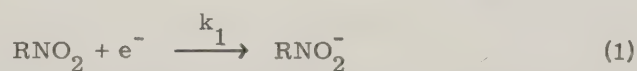
L'étude de la tautomérisation du nitrométhane et des spectres d'absorption de ses différentes formes tautomériques nous permet de tirer des conclusions importantes quant à la photolyse du nitrométhane en milieu aqueux. En effet, si l'émission de la lampe de photolyse va du visible jusqu'à 200 nm et si la solution aqueuse est neutre ou légèrement acide, seul le nitrométhane CH_3NO_2 est photolysé ; par contre si la solution est légèrement basique (pH = 9-11), l'anion du nitrométhane, CH_2NO_2^- , est lui aussi présent et photolysé. Il faut donc prendre des précautions dans l'interprétation des mécanismes de décomposition photolytique des solutions aqueuses de nitrométhane.

II.2. PROPRIETES CHIMIQUES DU NITROMETHANE.

A) Réactions avec les électrons hydratés et les radicaux H, OH, CH₃.

a) Avec les électrons hydratés et les atomes H.

Au cours d'une étude de la radiolyse des solutions aqueuses des trois premiers nitroalcanes avec les rayonnements γ de cobalt 60, SUTTON et TRAN-DINH-SON [32] ont constaté que ces produits se comportent tous les trois de la même manière en réagissant environ 500 fois plus lentement avec les atomes d'hydrogène qu'avec les électrons hydratés. En cela, ces composés ressemblent donc à l'ion nitrate. Ainsi pour les réactions :



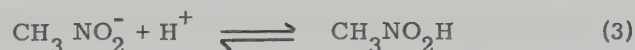
les constantes de vitesse pour le nitrométhane sont :

$$k_1 = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 4,2 \cdot 10^7 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

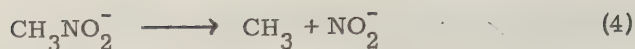
Les constantes de vitesse de réaction de ces nitroalcanes avec l'électron hydraté sont très élevées et sont certainement régies par la diffusion. La valeur trouvée pour le nitrométhane $2,8 \cdot 10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est à peine plus élevée que celle de ASMUS et ses collaborateurs ($2,1 \cdot 10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [29] obtenue par radiolyse impulsionnelle et nettement supérieure à la valeur citée par ANBAR et NETA ($5 \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [33].

L'anion radical CH_3NO_2^- présente un spectre d'absorption dont le maximum est situé à 270 nm (avec $\epsilon_{\text{max}} = 2800 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [29]. Sa durée de demi-vie en milieu neutre et à la température ambiante est de l'ordre de quelques millisecondes et varie avec l'acidité de la solution à cause de l'équilibre

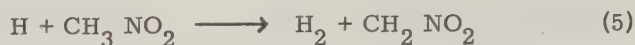


Ce dernier radical, $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$, peut se former par capture d'un atome d'hydrogène par le nitrométhane. Son spectre d'absorption culmine à $\lambda = 250 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction $\epsilon_{\text{max}} = 2000 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [29].

Les deux espèces transitoires CH_3NO_2^- et $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$ disparaissent par une réaction du deuxième ordre mais leurs produits de réaction restent inconnus. La capture d'un électron par le nitrométhane ne donne pas, parmi les produits finaux, d'ion NO_2^- , de CH_4 ou de méthanol [34]. Ceci écarte donc l'intervention de la réaction (4)



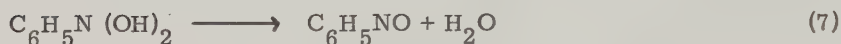
Comme par ailleurs nous avons observé [32] une diminution continue du rendement d'hydrogène quand la concentration du nitrométhane augmente et qu'à 10^{-3} M/l de CH_3NO_2 , le rendement G (H_2) est de 0,45, ce qui correspond au rendement moléculaire provenant de l'eau seule ; on peut écarter par conséquent la possibilité de la réaction (5) :



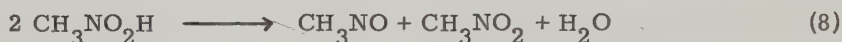
ASMUS et ses collaborateurs ayant démontré que les espèces $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}$ produits lors de la radiolyse des solutions aqueuses de nitrobenzène disparaissent suivant une réaction bimoléculaire



suivie de



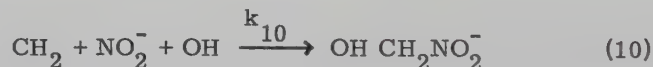
nous avons proposé un processus analogue [34] pour la disparition du radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$



Le fait que CHACHATY et ROSILIO [36] [37] aient observé, par résonance paramagnétique électronique, le radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$ formé par irradiation γ des solutions diluées de nitrométhane dans les matrices polaires, vitreuses (éthanol, 2 méthyl tétrahydrofurane) et aient trouvé le nitrosométhane dimère, $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, parmi les produits finaux, semble soutenir l'intervention de la réaction (8).

b) Avec les radicaux OH

La réaction de capture du radical OH par le nitrométhane est lente. Sa constante de vitesse, estimée par ASMUS et ses collaborateurs [29], est inférieure à $5 \cdot 10^6 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre l'anion nitronate $\text{CH}_2 = \text{NO}_2^-$ est un bon capteur de OH



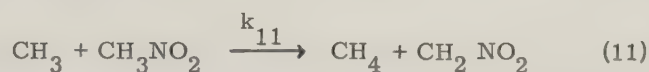
avec $k_{10} = (8,5 \pm 1,5) \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [38].

Le radical anion hydroxynitrométhane $\text{OHCH}_2\text{NO}_2^-$ possède une bande d'absorption vers $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction $\epsilon_{\text{max}} = (1,9 \pm 0,3) 10^3 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Sa durée de demi-vie dans les solutions aqueuses et basiques (pH = 10-12) et à la température ambiante est de l'ordre de 1 milliseconde [39].

c) Avec les radicaux méthyle, CH₃

Au cours des études de la pyrolyse du nitrométhane en phase gazeuse, plusieurs chercheurs [40]-[42] ont trouvé du méthane parmi les produits les plus importants, et ont proposé la réaction (11) pour en expliquer la formation :

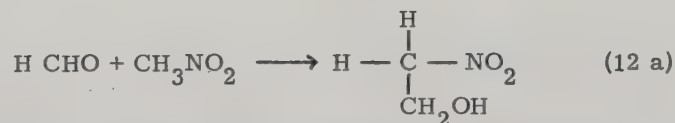


COTTRELL, GRAHAM et REID ont estimé pour k_{11} une valeur $k_{11} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 700 K. Cependant, à l'heure actuelle, on ignore encore le comportement chimique du nitrométhane en phase liquide et à la température ambiante vis-à-vis du radical méthyle. Nous examinerons ce problème au cours des études de photolyse et de radiolyse du nitrométhane dans les chapitres qui suivent.

B) Réactions avec quelques produits stables.

a) Avec les aldéhydes.

Les nitroalcanes primaires et secondaires se condensent avec les aldéhydes aliphatiques, sous l'influence d'une petite quantité de potasse caustique ou de carbonate de potassium, pour donner des nitroalcools [43] - [45]. En particulier dans le cas du nitrométhane et du formaldéhyde, on a la réaction suivante



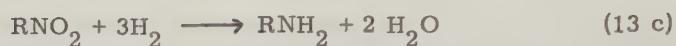
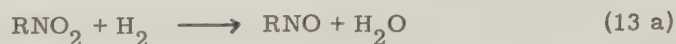
Cette condensation peut se répéter trois fois :



Cependant en l'absence de potasse caustique ou de carbonate de potassium, le formaldéhyde en faible concentration ($\approx 10^{-3} \text{ M}$) reste stable dans le nitrométhane pur, liquide, à la température ambiante, à preuve le fait que nous n'avons observé aucune diminution, en fonction du temps après l'irradiation, de la concentration de formaldéhyde formé lors de la photolyse ou de la radiolyse du nitrométhane liquide à 22 °C [46].

b) Avec l'hydrogène.

Le groupe nitré des nitroalcanes est réduit par l'hydrogène naissant ou par l'hydrogène moléculaire en présence de catalyseurs suivant les réactions [28] [47]



La réduction est plus moins prononcée selon le mode opératoire et la nature des agents réducteurs. La formation d'hydrocarbure exigeant en même temps la rupture de la liaison C - N n'est réalisée que dans l'hydrogénation catalytique à température élevée [28].

c) En milieu neutre ou faiblement basique, la poudre de zinc et l'eau [48] ou la poudre de zinc et le chlorure d'ammonium [49] transforment le nitrométhane en méthylhydroxylamine.

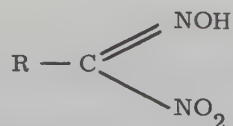
- Le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique réduisent le nitrométhane en méthylamine et méthylhydroxylamine [50].

- Les atomes d'hydrogène du nitrométhane sont substituables par des halogènes [47]

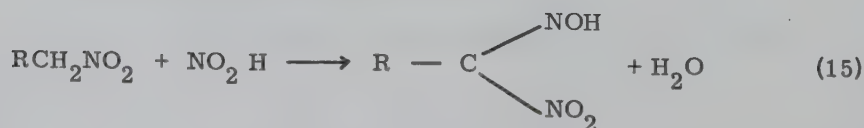


d) Avec l'acide nitreux :

Les solutions alcalines de nitroalcanes primaires additionnées d'abord de nitrite alcalin, puis progressivement d'acide sulfurique, produisent une coloration rouge qui disparaît dès que le milieu devient acide ; il y prend naissance un composé également appelé aussi acide nitronique [51] [52], de formule :



La réaction globale s'écrit :



Cependant en solution neutre ou faiblement acide, en l'absence de bases (NaOH, KOH) et de sels alcalins, l'acide nitreux ne réagit pas avec le nitrométhane [53].

En résumé, le nitrométhane est susceptible de réagir :

- à température élevée ($t \approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- en présence d'éléments oxydo-réducteurs
- en présence des aldéhydes, des sels alcalins et des halogènes, particulièrement en solutions basiques.

Ces propriétés posent par conséquent des problèmes difficiles pour le dosage de certains produits formés dans le nitrométhane irradié quand on doit recourir aux méthodes colorimétriques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.

- [1] BROCKWAY L.O., BEACH J.Y., PAULING L.
J. Am. chem. Soc., 1935, 57, 2693
- [2] SMITH D.C., CHI-YUAN-PAN, NIELSEN J.R.
J. Chem. Phys., 1950, 18, 706
- [3] Mc EWEN K.L.
J. chem. Phys., 1960, 32, 1801
- [4] TANAKA J.
J. chem. Soc. Japan, 1957, 78, 1643
- [5] KANDEL R.J.
J. chem. Phys., 1955, 23, 84
- [6] KORTUM G.
Z. phys. Chem., B. 1939, 43, 271
- [7] BAYLISS N.S., Mc RAE E.G.
J. phys. Chem., 1954, 58, 1006
- [8] HASZELDINE R.N.
J. chem. Soc., 1953, 2525
- [9] DE MAINE P.A.D., DE MAINE M.M., GOBLE A.G.
Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 427
- [10] RAO C.N.R.
Ultraviolet and visible spectroscopy, Butterworths, London 1961, p. 15-24

- [11] MORRISON H.A.
The Chemistry of the nitro and nitroso groups
Henry FEUER, 1969, Interscience publishers, Part 1, p. 167
- [12] NAGAKURA S.
Mol. Phys., 1960, 3, 152
- [13] UNGNADE H.E., SMILEY R.A.
J. org. Chem., 1956, 21, 993
- [14] RAO C.N.R.
Ultraviolet and visible spectroscopy-chemical applications
Butterworths, London, and Plenum Press, New York, Second Edition 1967
- [15] BALASUBRAMANIAN A., RAO C.N.R.
Chem. Ind. (London), 1960, 1025
- [16] BALASUBRAMANIAN A., RAO C.N.R.
Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1337
- [17] NIELSON A.T.
The Chemistry of the nitro and nitroso groups,
Editor Henry FEUER. Interscience publishers, 1969, Part 1, p. 350
- [18] NEF J.U.
Ann. Chem., 1894, 280, 264
- [19] BAMBERGER E.
Ber. D. Chem. Ges., 1902, 35, 54
- [20] HANTZSCH A., SCHULTZE O.W.
Ber. D. Chem. Ges., 1896, 29, 699
- [21] KORNBLUM N., LICHTIN N.M., PATTON J.T., IFFLAND D.C.
J. Am. chem. Soc., 1947, 69, 307
- [22] KORNBLUM N., PATTON J.T., NORDMANN J.B.
J. Am. chem. Soc., 1948, 70, 746
- [23] THEILACKER W., WENDTLAND G.
Ann. Chem., 1950, 570, 33

- [24] MARON S.H., LAMER V.K.
J. Am. chem. Soc., 1938, 60, 2588
- [25] MARON S.H., LAMER V.K.
J. Am. chem. Soc., 1939, 61, 2018
- [26] PEARSON R.G., DILLON R.L.
J. Am. chem. Soc., 1953, 75, 2439
- [27] HANTZSCH A., VEIT A.
Ber. D. Chem. Ges., 1899, 32, 607
- [28] GRIGNARD V.
Traité de chimie organique, Masson et Cie, Paris, Tome III, p. 402
- [29] ASMUS K.D., HENGLEIN A., BECK G.
Ber. Bun. Phys. Chem., 1966, 70, 459
- [30] WAGNIERE G.H.
The Chemistry of the nitro and nitroso groups, edited by Henry FEUER,
Interscience publishers, 1969, part 1, p. 35
- [31] NAGAKURA S.
J. chem. Phys., 1955, 23, 1441
- [32] SUTTON J., TRAN-DINH-SON
J. chim. Phys., 1967, 64, 688
- [33] ANBAR M., NETA P.
A composition of rate constants of e_{aq}^- , H and OH
Israel. Atomic Energy Comission Rapport I.A. 1079, Feb. 1966
- [34] TRAN-DINH-SON
Radiolyse du nitrométhane
Thèse 3ème cycle Faculté des Sciences de Paris, 1967, p. 48
- [35] ASMUS K.D., WIGGER A., HENGLEIN A.
Ber. der Bung, 1966, 70, 862
- [36] CHACHATY C., ROSILIO C.
J. chim. Phys., 1967, 64, 77

- [37] ROSILIO C.
Thèse d'Ingénieur Docteur. Fac. Sc. Orsay, 1968, page
- [38] ASMUS K.D., TAUB I.A.
J. phys. chem., 1968, 72, 3382
- [39] EIBEN K., FESSENDEN R.W.
J. phys. Chem., 1968, 72, 3387
- [40] COTTRELL T.L., REID T.J.
J. chem. Phys., 1950, 18, 1306
- [41] COTTRELL T.L., GRAHAM T.E., REID T.J.
Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 584
- [42] GRAY P., YOFFE A.D., ROSELAAR L.
Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1489
- [43] HENRY L.
Compt. Rend. Séan. Acad. Sc., 1895, 120, 1265
- [44] THIELE
Ber. Deut. Chem. Ges., 1899, 32, 1293
- [45] WILKENDORF, TRENEL
Ber. Deut. Chem. Ges., 1923, 56, 611
- [46] TRAN-DINH-SON, SUTTON J.
A paraître dans Int. J. Radiat. Phys. Chem. (voir Chapitre V et VI)
- [47] PREVOST C.
Leçons de chimie organique, Tome II, Paris, 1950, p. 374
- [48] BAMBERGER E.
Ber. Deut. Chem. Ges. 1894, 27, 1350
- [49] MAJERT
Ann. Chem., 1909, 362, 204
- [50] MEYER V., HOFFMANN
Ber. Deut. Chem. Ges., 1891, 24, 3531

- [51] MEYER V.
Ann. Chem., 1875, 175, 93
- [52] MEYET V., CONSTAM
Ann. Chem., 1882, 214, 329
- [53] TRAN-DINH-SON, SUTTON J., BARAT F.
IV° Congrès International de Radiobiologie et de Physico-Chimie des rayonne-
ments, EVIAN, 29 Juin - 4 Juillet 1970, p. 221

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE.

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales communes à la photolyse et la radiolyse du nitrométhane. Afin d'éviter toute confusion les conditions expérimentales particulières à chaque problème seront exposées dans le chapitre correspondant.

II.1. PRODUITS.

a) Nitrométhane. Les grandes différences apparaissant entre les résultats des travaux antérieurs concernant la radiolyse du nitrométhane [1]-[3] laissent soupçonner que la pureté de ce produit pourrait jouer un rôle important. De plus l'existence d'une évolution des produits après la fin de l'irradiation (post-effet) [3]-[4], par suite de réactions lentes souligne l'importance qu'il faut attacher à la purification du produit de départ. En effet, comme nous le montrerons dans le dernier chapitre, (Chapitre VI, tableau I, colonnes a), b), c), d), et Tableau V) des concentrations très faibles d'impuretés ou de capteurs (10^{-3} M à 10^{-4} M) sont suffisantes pour modifier les réactions de post-effet et peuvent intervenir sur le rendement de certains produits finaux. Ceci nous a conduit tout à la fois à rechercher la méthode de purification du nitrométhane la plus efficace, tout en nous efforçant d'identifier les impuretés présentes dans le produit de départ.

Le produit de base est le nitrométhane (Serlabo) qualité "pur pour analyse", qui est, relativement, le plus pur parmi les produits commerciaux que nous avons examinés. Selon l'indication du fabricant et l'analyse par chromatographie gazeuse, le degré de pureté de ce produit est supérieur à 99,5 %. Les impuretés les plus importantes sont l'acétone, l'acrylonitrile ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$), l'acétonitrile ($\text{CH}_3 - \text{CN}$), (figure 1 a), et l'eau.

Après des essais divers, nous avons finalement choisi, comme méthode de purification, la distillation sur une colonne à bande tournante (Nester et Faust). Cette méthode, efficace, peut fournir dans un délai relativement court des quantités de nitrométhane purifié assez importantes (1 litre de produit en 3 jours, soit environ 24 heures consécutives de purification). Pour éviter l'oxydation du nitrométhane par l'oxygène et sa décomposition possible à la température d'ébullition, la distillation a été effectuée sous pression réduite d'hélium (de l'ordre de 380 torrs). Le produit est recueilli à une température variant entre 72° et 74 °C (la température d'ébullition du nitrométhane sous les conditions normales étant 101 °C). L'analyse par

(Colonne carbowax 600, 5 m de long, chauffée à 90 °C, détecteur à ionisation par flamme).

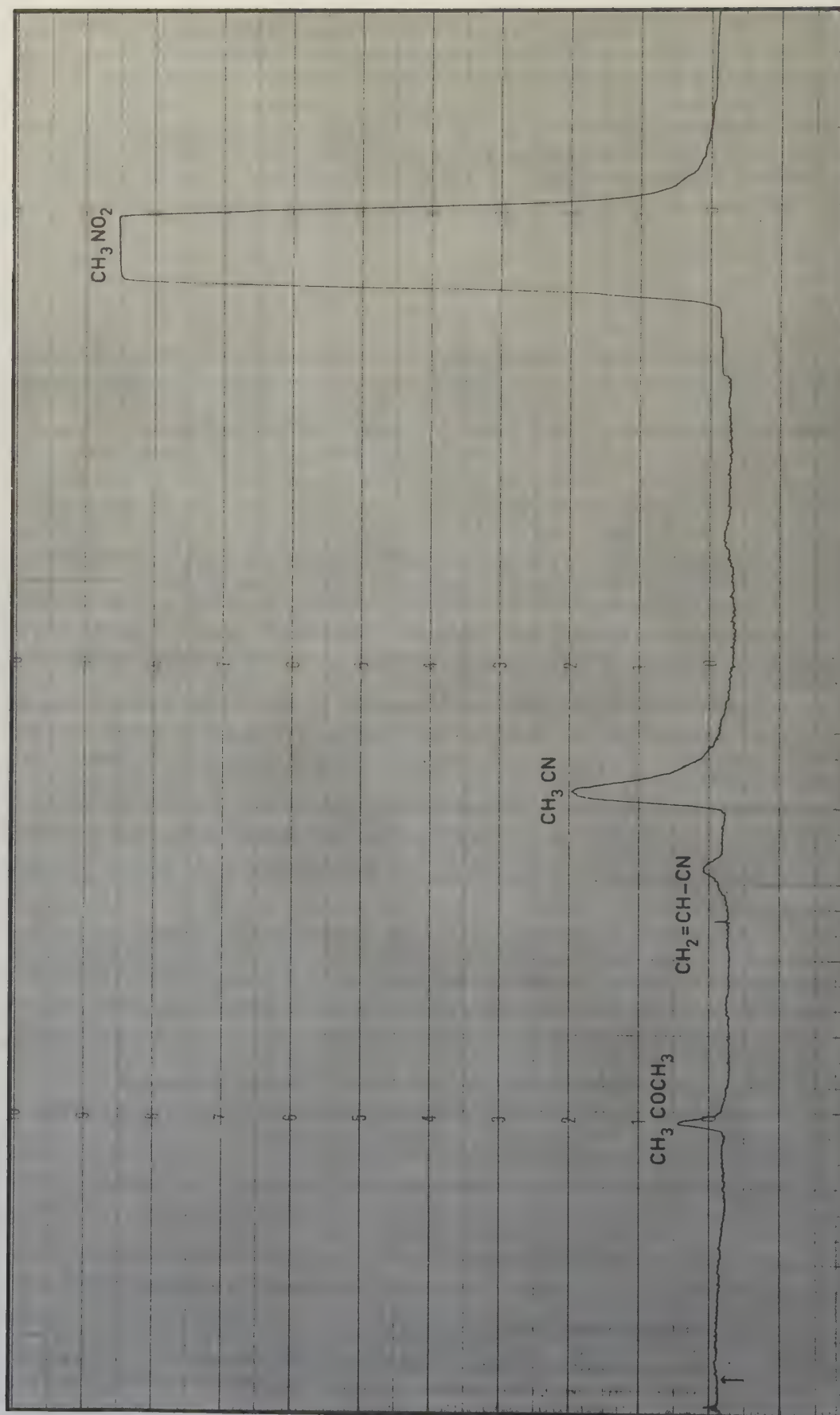


Figure 1 a - Chromatogramme obtenu à partir du nitrométhane purifié par une simple distillation sous vide.

chromatographie gazeuse (colonne carbowax 600, chauffée à 90 °C, détecteur à ionisation par flamme) montre l'absence de toute impureté détectable dans le produit purifié (figure 1 b). Nous avons remarqué que :

Ces impuretés ne sont pas reformées dans le nitrométhane irradié pendant 24 heures sous le rayonnement γ de cobalt 60 (fig. 1 d) ou après quelques mois à l'abri de la lumière.

Les quantités de certains produits (CH_4 , CH_3ONO , HCHO , CH_3ONO_2) obtenus avec le nitrométhane purifié d'une part, et non purifié d'autre part sont différents (figure 1 c et 1 d).

b) Les gaz servant à étalonner les appareils de chromatographie (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 , C_2H_6 etc...) sont fournis par la compagnie l'Air Liquide, leur pureté est en général supérieure à 99,9 %.

c) Nitrite de méthyle : Ce composé, qui est relativement instable, se trouve parmi les produits les plus importants formés lors de la photolyse et de la radiolyse du nitrométhane. Pour étalonner les appareils de chromatographie, nous l'avons préparé par la réaction entre le méthanol et le nitrite de sodium en présence d'acide sulfurique dilué (10 %) [5].



Cette préparation [4 a] a été effectuée à la température ambiante, et sous une atmosphère d'argon qui sert à entraîner le nitrite de méthyle formé à travers deux pièges : le premier piège contient de la soude concentrée pour neutraliser la vapeur d'acide, le deuxième du chlorure de calcium anhydre destiné à retenir les vapeurs d'alcool et d'eau. La préparation est suivie par deux distillations sous vide à - 80 °C, puis à - 196 °C, afin d'éliminer l'argon et les traces d'air.

d) L'eau servant à la préparation des solutions aqueuses est obtenue suivant le processus habituel (distillation de solutions permanganiques, acide puis basique, suivie d'une distillation dans un appareil en silice) [4 b]. L'eau ainsi obtenue est soumise aux rayonnements γ du cobalt 60, provoquant ainsi la formation de radicaux libres qui détruisent les dernières traces d'impuretés organiques. L'eau oxygénée formée pendant cette radiolyse est détruite ensuite par photolyse à la longueur d'onde 253,7 nm avec une lampe à vapeur de mercure à basse pression.

II.2. TECHNIQUE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Pour dégazer le nitrométhane (ou les solutions aqueuses) et le transférer dans les ampoules d'irradiation, nous avons employé l'appareil schématisé par la figure 2. Le nitrométhane est versé dans le dégazeur D qui est relié à la ligne à vide par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc à paroi épaisse. Le dégazeur porte une couronne de petits rodages femelles où sont rattachées les ampoules d'irradiation. L'appareil est mis sous vide et après avoir fermé le

(Colonne carbowax 600, 5 m de long, chauffée à 90 °C ; détecteur à ionisation par flamme).

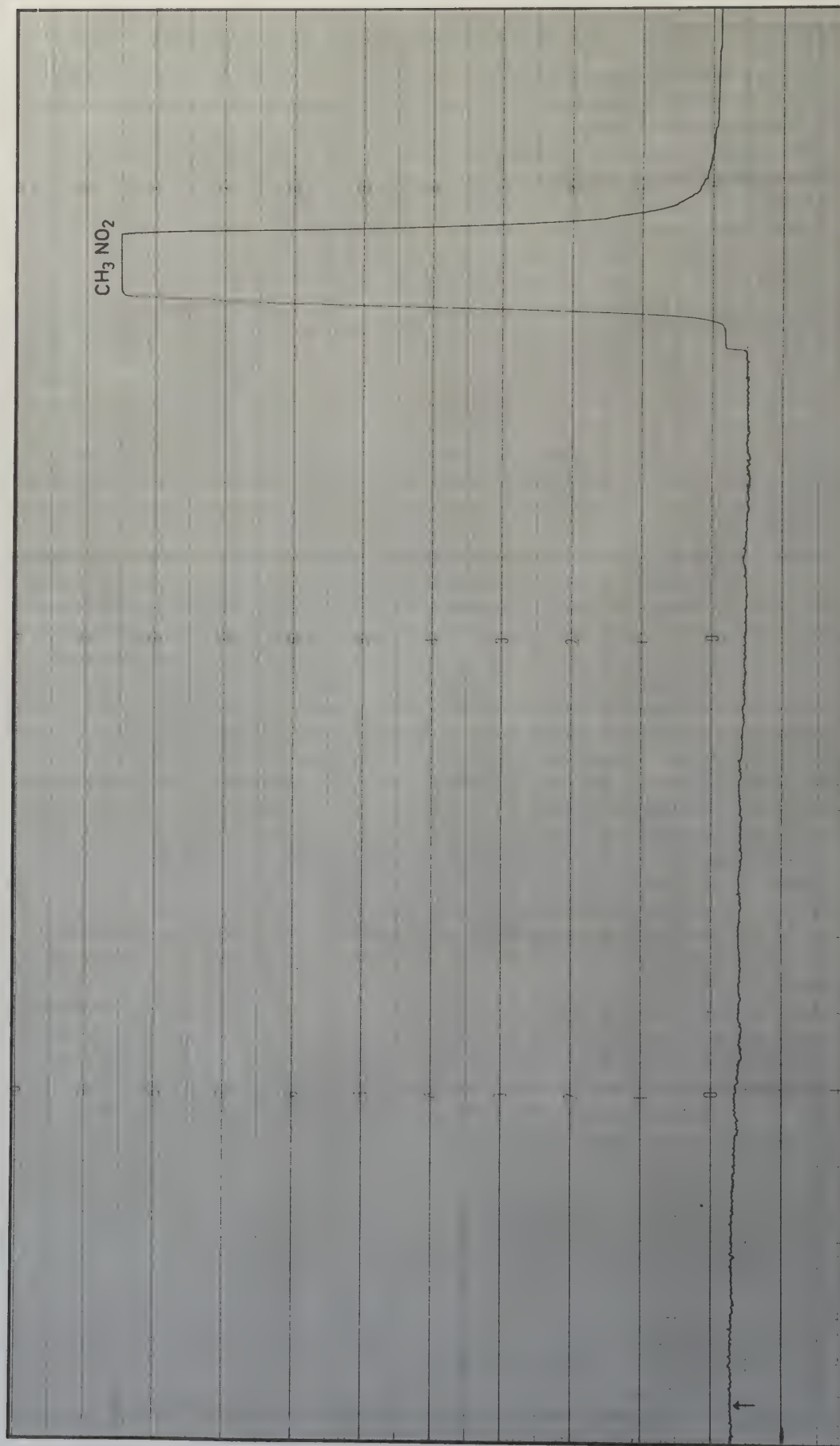


Figure 1 b - Chromatogramme obtenu à partir du nitrométhane purifié sur une colonne à bande tournante.

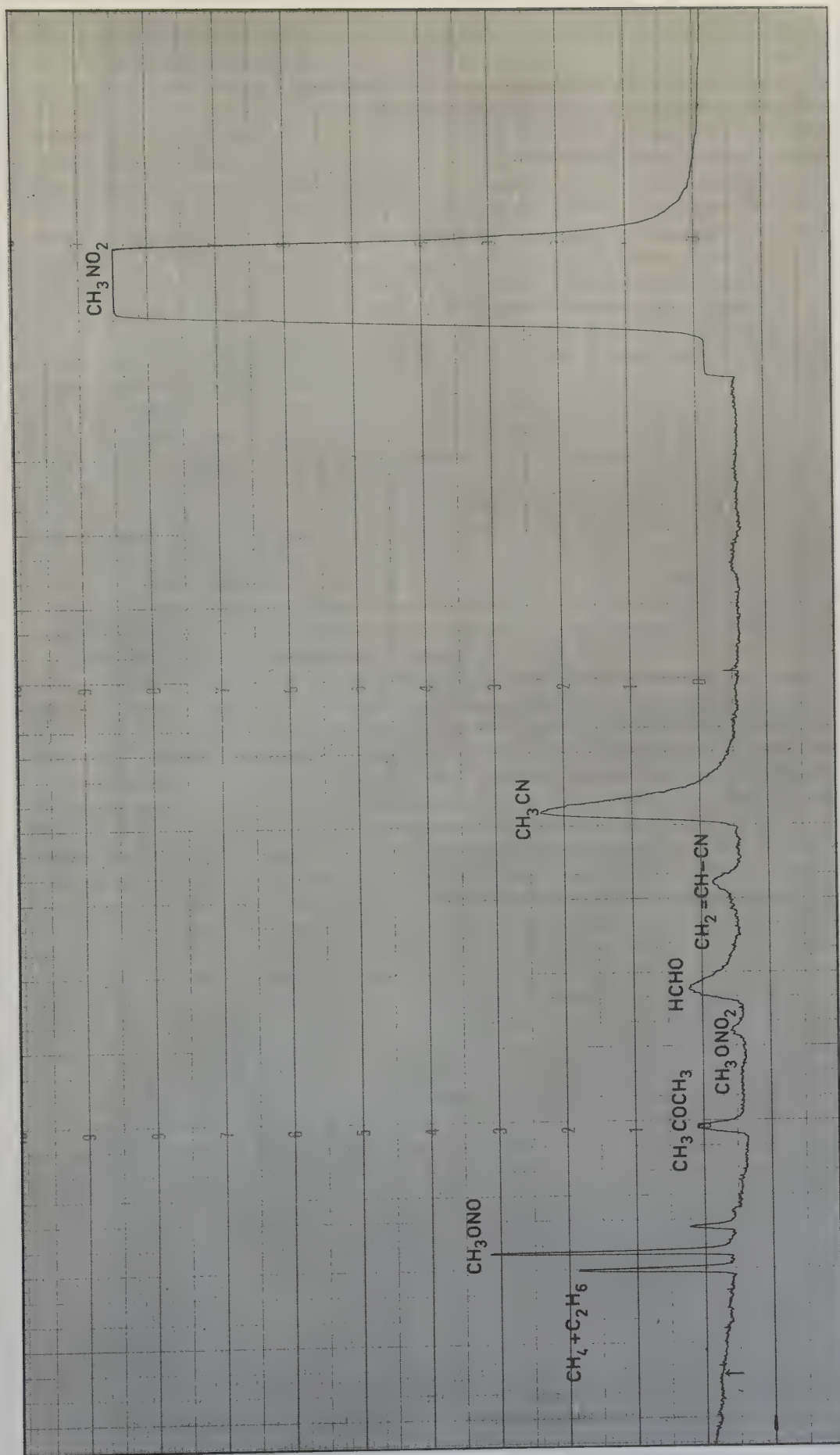


Figure 1 c - Chromatogramme obtenu à partir du nitrométhane (purifié par une simple distillation sous vide) irradié pendant 24 heures sous les rayonnements γ du cobalt 60 (colonne carbowax 600, 5 m de long, chauffée à 90 °C - détecteur à ionisation par flamme).

(Colonne carbowax 600, 5 m de long, chauffée à 90 °C, détecteur à ionisation par flamme)

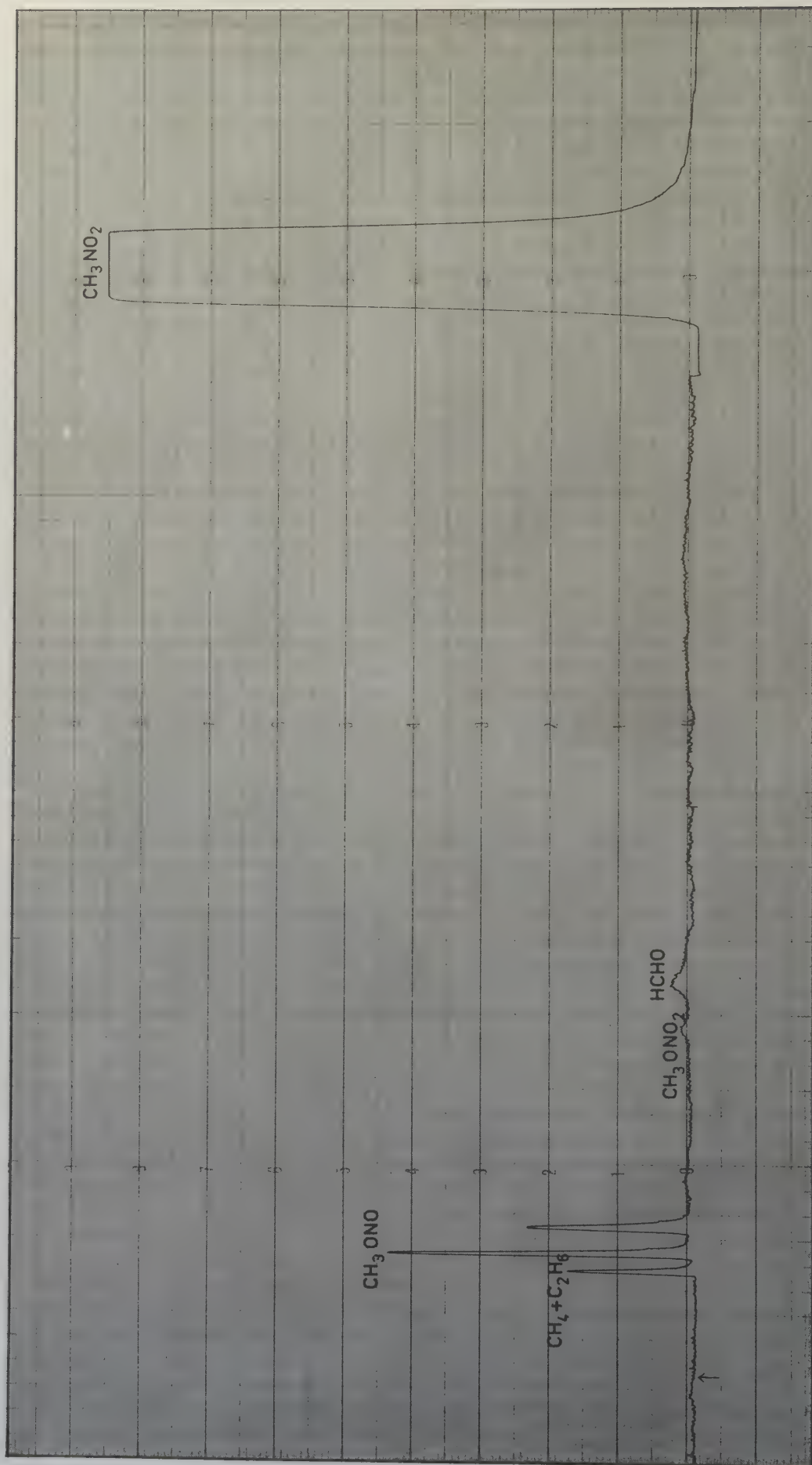


Figure 1 d - Chromatogramme obtenu à partir du nitrométhane purifié (sur une colonne à bande tournante) irradié pendant 24 heures.

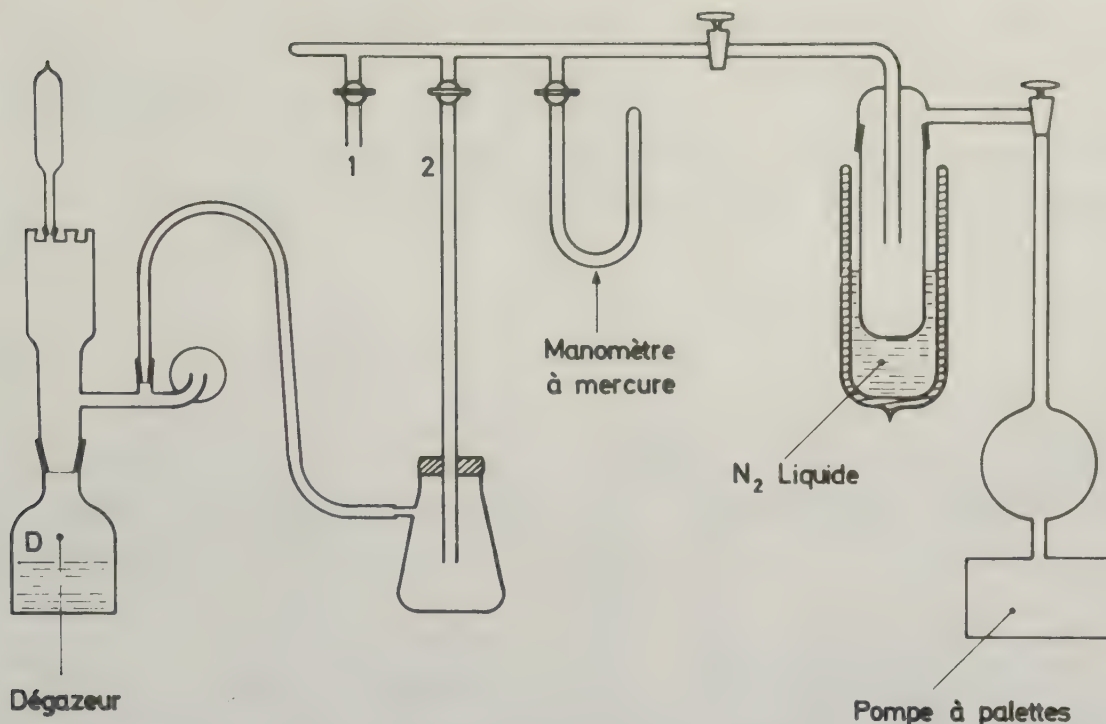


Figure 2 - Appareil de dégazage des solutions à irradier.

- 1. Ampoule d'irradiation,
- 2,3. Robinets
- 4. Manomètre à mercure

- 5. Piège
- 6. Vase Dewar contenant de l'azote liquide
- 7. Pompe à palettes
- D - dégazeur.

robinet 2, le dégazeur est secoué vigoureusement. Le robinet 2 est ensuite ouvert pour vider l'air qui est extrait de la phase liquide. Ces opérations sont répétées plusieurs fois et, à la fin du dégazage, le dégazeur est renversé et le nitrométhane va remplir complètement les ampoules. L'appareil est mis à la pression atmosphérique puis les ampoules sont détachées et fermées par des bouchons rodés remplis de nitrométhane.

II.3. APPAREIL D'EXTRACTION DES GAZ, PRODUITS LORS DE L'IRRADIATION.

Dans le but de déterminer les rendements initiaux des produits formés lors de la photolyse et de la radiolyse du nitrométhane, nous avons employé les doses les plus faibles possibles (voir les détails dans les chapitres correspondants). Les quantités de produits formés étaient par conséquent très faibles. Pour les doser, il a fallu récupérer la totalité des quantités de ces produits. Or le nitrométhane étant un bon solvant, l'expérience nous a montré que de simples agitations suivies d'extractions des gaz, comme on en fait par ailleurs [6] [4 c], ne permettent pas de séparer complètement des composés tels que CH_3ONO , NO , N_2O et CO_2 . D'autre part l'existence des oxydes d'azote NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 exige d'éviter tout contact direct entre le nitrométhane irradié et le mercure.

Pour satisfaire à toutes ces conditions, nous avons utilisé la méthode de distillation sous vide du liquide irradié, avec extraction simultanée des gaz au moyen d'une pompe Toepler. L'appareil (figure 3) se compose principalement d'une série de quatre pièges reliés d'une part à la ligne à vide et d'autre part à une pompe Toepler munie d'un clapet qui empêche les gaz de circuler en sens inverse. Le vide dans les pièges est assuré par une pompe à huile amorcée par une pompe à palettes, permettant ainsi un vide de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} torr. On emploie la pompe Toepler pour chasser les dernières traces d'air avant l'extraction.

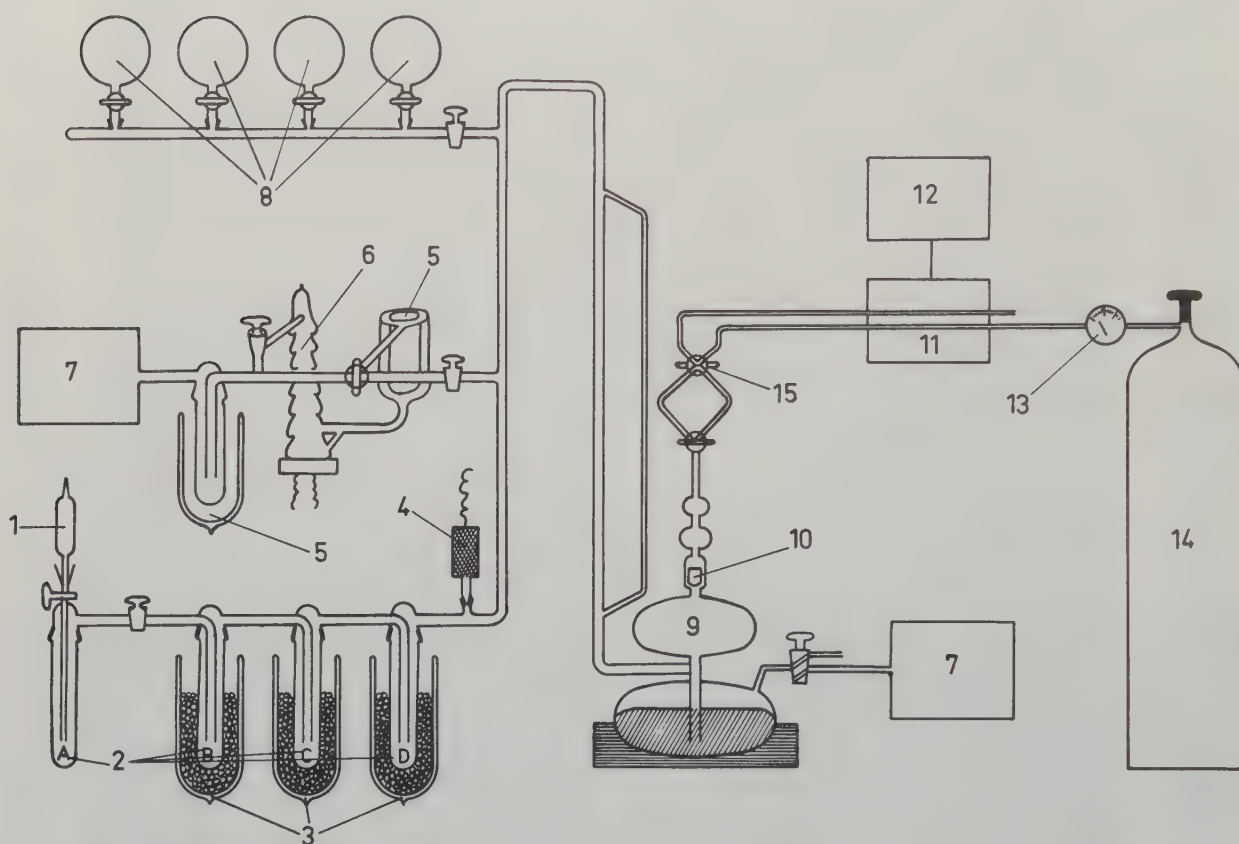


Figure 3 - Appareil d'extraction des gaz produits lors de l'irradiation.

1. Ampoule d'irradiation
2. Les quatre pièges A, B, C, D
3. Vases Dewar contenant le mélange carboglace + acétone
4. Tête de jauge Pirani
5. Vases Dewar contenant de l'azote liquide
6. Pompe à diffusion (à huile)
7. Pompe à palettes
8. Ballons contenant les gaz à étalonner
9. Pompe Toepler
10. Clapet
11. Appareil de chromatographie
12. Enregistreur
13. Débitmètre
14. Bouteille de gaz porteur
15. Robinet à 4 voies.

Les quatre pièges A, B, C, D étant mis préalablement sous vide, la solution irradiée est introduite dans le piège A où elle se vaporise pour être condensée ensuite dans les pièges B, C, D, refroidis à -80°C par un mélange de carbo-glace et d'acétone. Avec la pompe Toepler, on recueille tous les gaz non condensables à -80°C , puis on les envoie dans l'appareil de chromatographie gazeuse en actionnant le robinet à quatre voies R.

Cette méthode permet de séparer non seulement les produits gazeux (à l'exception de NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4), mais aussi les produits non volatils qui restent dans le premier piège A.

II.4. ANALYSE DES PRODUITS.

La photolyse ou la radiolyse du nitrométhane donnent lieu à la formation d'environ une douzaine de produits différents (gazeux, liquides et solides) tous présents à l'état de traces. Plusieurs méthodes d'analyse ont été employées pour identifier et doser ces produits : la chromatographie en phase gazeuse, la colorimétrie et la spectrophotométrie d'absorption.

a) Dosage des produits gazeux.

Nous avons à notre disposition deux appareils de chromatographie en phase gazeuse : un "Perkin Elmer" à détecteur à thermistance et un "Aérogaph" à détecteur à ionisation par flamme. Le premier appareil sert à doser les gaz tels que H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , N_2O , CH_4 et C_2H_6 , le deuxième, les produits organiques gazeux (les hydrocarbures, le nitrite de méthyle, etc...) ou liquides (alcools, cétones, etc...).

Les colonnes employées dans l'appareil à détecteur à thermistance sont faites en tube de pyrex de 4 mm de diamètre intérieur.

Les gaz : H_2 , O_2 , N_2 , NO , CH_4 et CO sont séparés et dosés grâce à une colonne de tamis moléculaires 13 X (30 - 60 mesh, 3,6 m de longueur, chauffée à 85°C) ; l'hélium étant employé comme gaz porteur. Cependant pour doser les très faibles quantités d'hydrogène, l'hélium est remplacé par l'argon afin d'améliorer la sensibilité. Le tamis moléculaire 13 X (Aérogaph) brut donne une bonne séparation de N_2 , NO , CH_4 et une meilleure sensibilité pour NO ; mais la séparation de CH_4 d'avec CO est très mauvaise. Si l'on chauffe préalablement la colonne de tamis 13 X à une température entre 350°C et 400°C sous un courant d'azote, on obtiendra une meilleure séparation de ces deux derniers gaz. Cependant dans ces conditions, le pic de NO devient trop large et recouvre partiellement celui de méthane, et la sensibilité vis à vis de NO sera par conséquent très réduite. Pour remédier à ces inconvénients, nous avons utilisé deux colonnes de tamis 13 X montées en séries : la première (1,2 m de long), traitée à 350°C , servant de précolonne ; la deuxième (2,4 m de long) étant employée sans traitement. De cette manière nous avons obtenu une bonne séparation entre les six gaz : H_2 , O_2 , N_2 , NO , CH_4 et CO (figure 4).

Avec une colonne remplie de porapak Q (150 - 200 mesh, 90 cm de long) à température ambiante on dose les gaz CH_4 , CO_2 , N_2O , C_2H_4 et C_2H_6 (figure 5). Cette colonne donne une bonne séparation de CO_2 et N_2O .

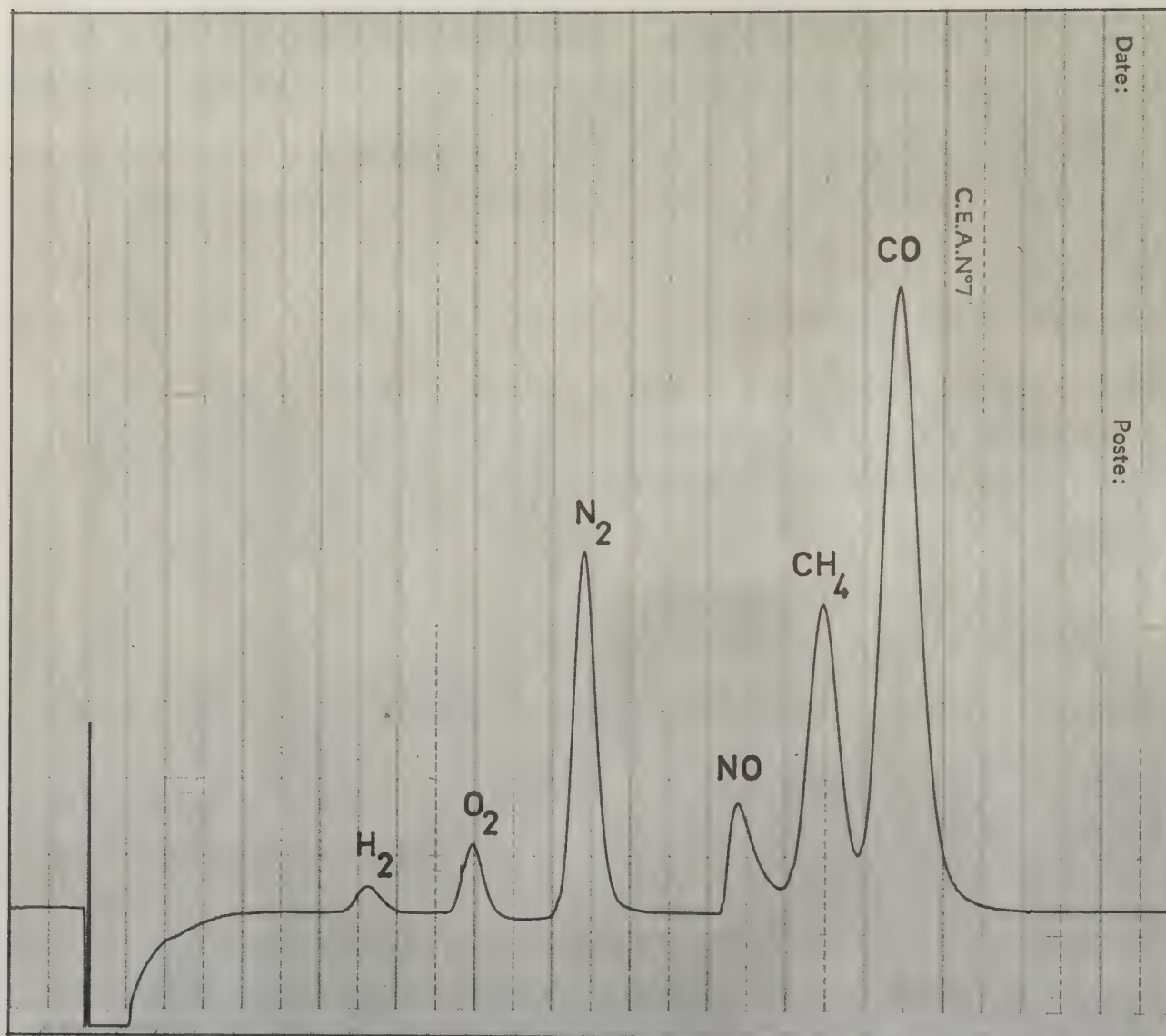


Figure 4 - Chromatogramme obtenu à partir d'un mélange de H_2 , O_2 , N_2 , NO , CH_4 et CO .
(Colonne de tamis 13 X, 3,6 m de long, chauffée à 85 °C, détection à thermistance),
gaz porteur : hélium.

Les colonnes employées dans l'appareil à détecteur à ionisation par flamme sont en cuivre ou en acier inoxydable de 2 mm de diamètre intérieur.

Une colonne de carbowax 600 (fixé sur chromosorb 30 - 60 mesh, 5 m de long, chauffée à 90 °C, l'azote étant employé comme gaz porteur) a été utilisée pour doser le nitrite de méthyle et les produits liquides tels que les alcools, l'acétone, les nitriles, le nitrate de méthyle et les aldéhydes.

Avec une colonne de gel de silice de 2,5 m de long (30 - 60 mesh, chauffée à 80 °C) on sépare les hydrocarbures CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_4H_{10} .

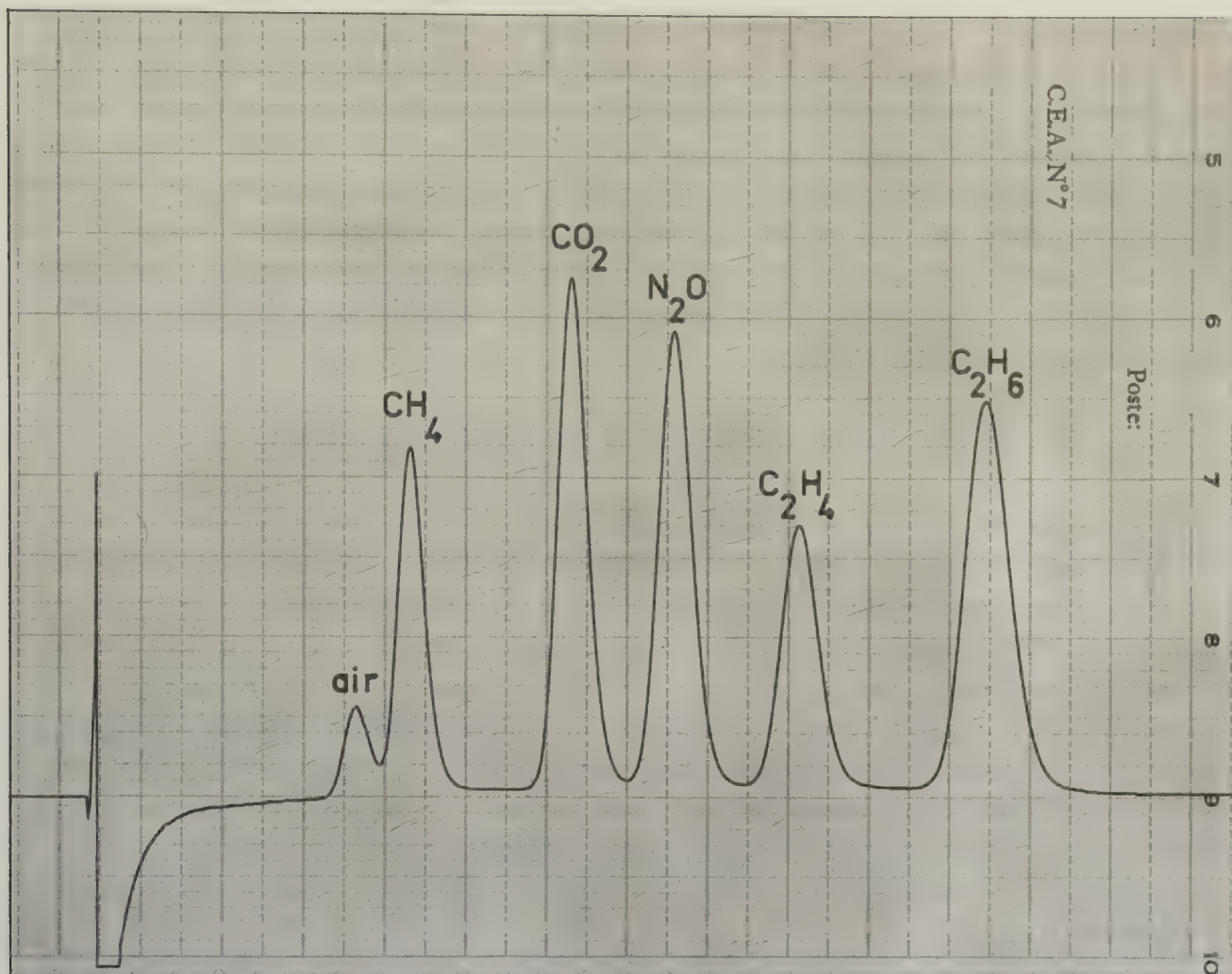


Figure 5 - Chromatogramme obtenu à partir d'un mélange des gaz : CH_4 , CO_2 , N_2O , C_2H_4 , C_2H_6 .
(Colonne Porapak Q, 90 cm de long, $t = 25^\circ\text{C}$, détection à thermistances), gaz porteur: hélium.

b) Dosage par colorimétrie .

Dosage du formaldéhyde. Ce produit est très soluble dans le nitrométhane. Sa séparation par distillation sous vide s'est montrée impossible, car le formaldéhyde se partage en trois fractions : une première gazeuse, une deuxième condensée dans les pièges avec le nitro-méthane et une troisième, le trimère solide (paraldéhyde) qui reste comme résidu de distillation. Pour éviter ces inconvénients, nous avons dosé le formaldéhyde par la méthode colorimétrique en employant l'acide chromotropique (acide 1-8 dihydroxynaphtalène - 3,6 disulfonique) comme réactif [7] - [10].

BRICKER et ROBERTS [11] ont remarqué que certains produits organiques tels le benzène, l'acétone, détruisent l'espèce colorante formée par la réaction du formaldéhyde avec

l'acide chromotropique. BRICKER et AUBREY VAIL [12] ont montré que pour une même quantité de formaldéhyde, la densité optique augmente graduellement avec la quantité d'acide chromotropique mise en jeu.

Au cours du dosage du formaldéhyde, nous avons remarqué que la densité optique varie avec la température à laquelle on évapore la solution de formaldéhyde et d'acide chromotropique et aussi avec la concentration d'acide sulfurique employée pour dissoudre le résidu solide obtenu après l'évaporation. Il a donc fallu faire un étalonnage de cette méthode dans des conditions expérimentales identiques à celles employées pour doser le formaldéhyde dans le nitrométhane irradié. Cet étalonnage est effectué de la manière suivante : Tout d'abord, on détermine la concentration de formaldéhyde des solutions aqueuses du commerce grâce à une solution de sulfite de sodium ($\text{Na}_2 \text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) [13] :



la soude formée est titrée par une solution d'acide sulfurique. On prépare ensuite des solutions de nitrométhane contenant de faibles concentrations connues de formaldéhyde avec lesquelles on fait réagir l'acide chromotropique. Le mode opératoire est le suivant : Dans un bécher contenant 2 ml de la solution aqueuse d'acide chromotropique (10 % en poids), on ajoute 5 ml de la solution à doser. Ce mélange est évaporé à sec sur un bain de sable chauffé à 170 °C. Après refroidissement du résidu, on ajoute 5 ml d'acide sulfurique concentré. Ce dernier mélange est chauffé ensuite au bain-marie pendant 30 minutes puis dilué à 50 ml avec de l'eau distillée. La densité optique de la solution finale est mesurée par spectrophotométrie à 570 nm. Les résultats obtenus étaient reproductibles à 15 % près et ont montré que la densité optique croît linéairement avec la concentration de formaldéhyde. Le coefficient d'extinction trouvé à la température ambiante et à 570 nm est :

$$\epsilon = (1,25 \pm 0,20) \cdot 10^4 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Dosage de l'ion NO_2^- : L'ion nitrite est dosé par la méthode SHINN [14] modifiée par RIDER et MELLON [15] : 1 ml de la solution à doser + 1 ml de la solution de p-aminobenzène sulfamide (1 g de p-amino + 200 cc HCl 1/4) ; agiter puis ajouter 1 ml de la solution à 0,02 % de chlorure de N (1 naphtyléthylène diamine), (0,02 g dans 100 ml H_2O).

$$\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{max}} = 53\,200 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

c) Dosage par spectrophotométrie d'absorption.

Dosage du nitrosométhane dimère : Ce produit a été isolé par évaporation sous vide du liquide irradié et dissolution du résidu dans l'eau. Il s'agit de la forme Cis du dimère de

nitrosométhane caractérisé par son spectre d'absorption dont le maximum se trouve à 265 nm. Le rendement de ce produit a été calculé en employant la valeur du coefficient d'extinction donnée par GOWENLOCK et TROTMAN [16]

$$\epsilon = 10\,000 \text{ L. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } 25^\circ \text{C.}$$

La forme trans dont la bande d'absorption culmine à 276 nm n'a pas été trouvée.

Pour mesurer le spectre d'absorption du nitrosométhane dimère ou des espèces colorées (cas du formaldéhyde ou de l'ion nitrite) nous avons employé un spectromètre enregistreur Cary modèle 14 et des cuves en silice de 1 cm d'épaisseur.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.

- [1] COREY J. L.
Thèse. Ph. D Ohio, State University, 1965

- [2] PASZYC S.
Photochem. Photobiol., 1965, 4, 841

- [3] CUNDALL R. B., LOCKE A. W., TREET G. C.
The chem of ionisation and excitation "Proceed of a conf 21-23, Sept. 1966,
University of Newcastle upon tyne p. 131

- [4] TRAN-DINH-SON
Thèse de doctorat du 3ème cycle - Faculté des Sciences de Paris, 1967.
a) page 14, 15
b) page 16, 17
c) page 23

- [5] TARTE P.
J. chem. Phys., 1952, 20, 1570

- [6] HAYON E., MOREAU M.
J. chem. Phys., 1965, 62, p. 391

- [7] BOYD M. J., LOGAN M. A.
J. Biol. Chem., 1942, 146, 279

- [8] BRICKER C. E., JOHNSON H. R.
Ind. Eng. Chem. anal. Ed 17, 1945, p. 400

- [9] KLEINERT T., SREPEL E.
Microchem. Microchim. Acta, 1948, 33, 328

- [10] Mc FAYDEN D.A.
J. Biol. Chem., 1945, 158, 107

- [11] BRICKER C.E., ROBERTS K.H.
Anal. Chem., 1949, 21, 1331

- [12] BRICKER C.E., AUBREY VAIL W.
Anal. Chem., 1950, 22, 720

- [13] Anonyme
The Analyst, 1958, 83, 239

- [14] SHINN M.B.
Ind. Eng. Chem. anal. Ed 13, 1941, p. 33

- [15] RIDER B.F., MELLON M.G.
Ind. Eng. Chem. anal. Ed. 18, 1946, p. 96

- [16] GOWENLOCK B.G., TROTMAN J.
J. chem. Soc., 1955, 4190

CHAPITRE III

PHOTOLYSE DE L'ACETONE EN SOLUTION AQUEUSE EN PRESENCE DU NITROSOMETHANE [22]

Au cours d'une étude par résonance paramagnétique électronique des produits radicalaires de la radiolyse du nitrométhane à 77 K par les rayonnements γ du cobalt 60, CHACHATY [1] a observé la formation en concentrations importantes et à peu près égales des radicaux CH_2NO_2 et NO_2 et de faibles quantités du radical méthyle. Cet auteur en a conclu que la quasi-totalité du radical méthyle disparaît par arrachement d'un atome d'hydrogène du nitrométhane pour donner le radical CH_2NO_2 suivant la réaction (1)



réaction qui est utilisée par plusieurs chercheurs [2] - [4] pour expliquer l'existence du méthane parmi les produits de la pyrolyse du nitrométhane. Cependant, lors de la radiolyse [5] - [8] ou de la photolyse [5], [7], [9], [10] de ce dernier en phase liquide à la température ambiante, nous n'avons trouvé, tout comme les auteurs ici cités, qu'un rendement très faible en méthane. C'est probablement à cause du faible rendement du dernier produit (CH_4) comparé au rendement important de formaldéhyde trouvé dans la photolyse du nitrométhane en phase gazeuse, que certains chercheurs [11], [12] ont invoqué la réaction (2) comme processus primaire de la décomposition photolytique :



Remarquons par ailleurs que, même dans les études plus récentes de radiolyse [5] - [7] et de photolyse [5], [7], [9], [21] du nitrométhane, le rôle possible du nitrométhane envers le radical méthyle a été négligé dans l'interprétation des mécanismes de formation des produits trouvés.

Récemment, au cours de la photolyse du nitrométhane en solution aqueuse [13], nous avons constaté que la concentration de méthane formé est environ 50 fois plus faible que celle de l'ion NO_2^- . Par addition d'éthanol ou d'isopropanol, le rendement en méthane croît avec la concentration en alcool. Apparemment la courbe des rendements quantiques

$\phi(\text{CH}_4) = f[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ ou $\phi(\text{CH}_4) = f[\text{isopropanol}]$ n'est qu'une partie d'une courbe de compétition entre l'alcool et un deuxième composé, probablement le nitrométhane, pour le radical méthyle.

Afin de comprendre le comportement du nitrométhane envers le radical méthyle, nous avons étudié la photolyse de l'acétone en milieu aqueux en présence d'une concentration variable de nitrométhane.

L'acétone présente une bande d'absorption, dans le proche ultraviolet, centrée à 280 nm ($\epsilon_{\text{max}} \approx 14 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et attribuée à une transition interdite $n \rightarrow \pi^*$ [14]. Le mécanisme de décomposition photolytique de ce produit a été bien étudié tant en phase gazeuse [15] qu'en phase liquide dans différents milieux (aqueux et perfluorodi-méthylcyclobutane) [16], [17], et certains chercheurs ont employé ce produit comme source de radicaux méthyle [18]. Nos expériences confirment la capture efficace des radicaux méthyle provenant de la photolyse de l'acétone par le nitrométhane et nos résultats quantitatifs nous permettent d'établir les valeurs des rapports des constantes de vitesse de différents composés, y compris le nitrométhane, avec le radical méthyle.

III.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

L'acétone, produit "MERCK" de qualité "extra pur" a été employé sans purification supplémentaire. Le nitrométhane et l'eau (tridistillée) sont purifiés suivant les méthodes décrites dans le chapitre II.

La solution soumise à la photolyse est introduite dans une ampoule cylindrique de 15 mm de diamètre intérieur et de 60 mm de long. L'ampoule est en silice de qualité "Germisil" (QUARTZ et SILICE) dont la transmission, de l'ordre 80 % à 253,7 nm, devient nulle au-dessous de 230 nm.

La lampe de photolyse à vapeur de mercure et à basse pression, fabriquée par la maison "CLAUDE" est de forme hélicoïdale ; son émission est très intense à la longueur d'onde 253,7 nm ; l'ampoule d'irradiation est placée sur l'axe de l'hélice (Figure 1).

La concentration en acétone a été choisie ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) de façon à ce que la concentration en radicaux soit pratiquement uniforme dans tout le volume de la solution. Cette solution, une fois dégazée, est introduite dans l'ampoule que l'on immerge, avant irradiation, dans un bain thermostaté à $22,0 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Les durées de photolyse sont courtes, de 15 à 60 secondes pour que le taux de décomposition de l'acétone ne dépasse pas 1 % ; l'élévation de température de la solution pendant l'irradiation n'est que de quelques dixièmes de degrés.

L'actinométrie a été effectuée à l'aide d'une solution aqueuse d'oxalate d'uranyle 10^{-2} M et d'acide oxalique $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. L'intensité de la lumière a été calculée à partir de la quantités de CO_2 produit, en prenant $\phi(\text{CO}_2) = 0,68$ [19]. L'effet des longueurs d'onde supérieures à 300 nm sur la décomposition de l'acétone a été évalué en utilisant une ampoule de pyrex de géométrie identique à celle de germisil, dont la transmission n'est plus de 10 % à 290 nm. L'actinomètre montre que ces longueurs d'onde représentent environ 10 % de la lumière totale mais leur contribution réelle à la décomposition de l'acétone, obtenue en faisant la photolyse de solutions d'acétone dans l'ampoule en pyrex, est négligeable ($\approx 2 \%$). Compte tenu de cette correction, l'intensité de lumière photolytique, I , de longueur d'onde 253,7 nm est égale à

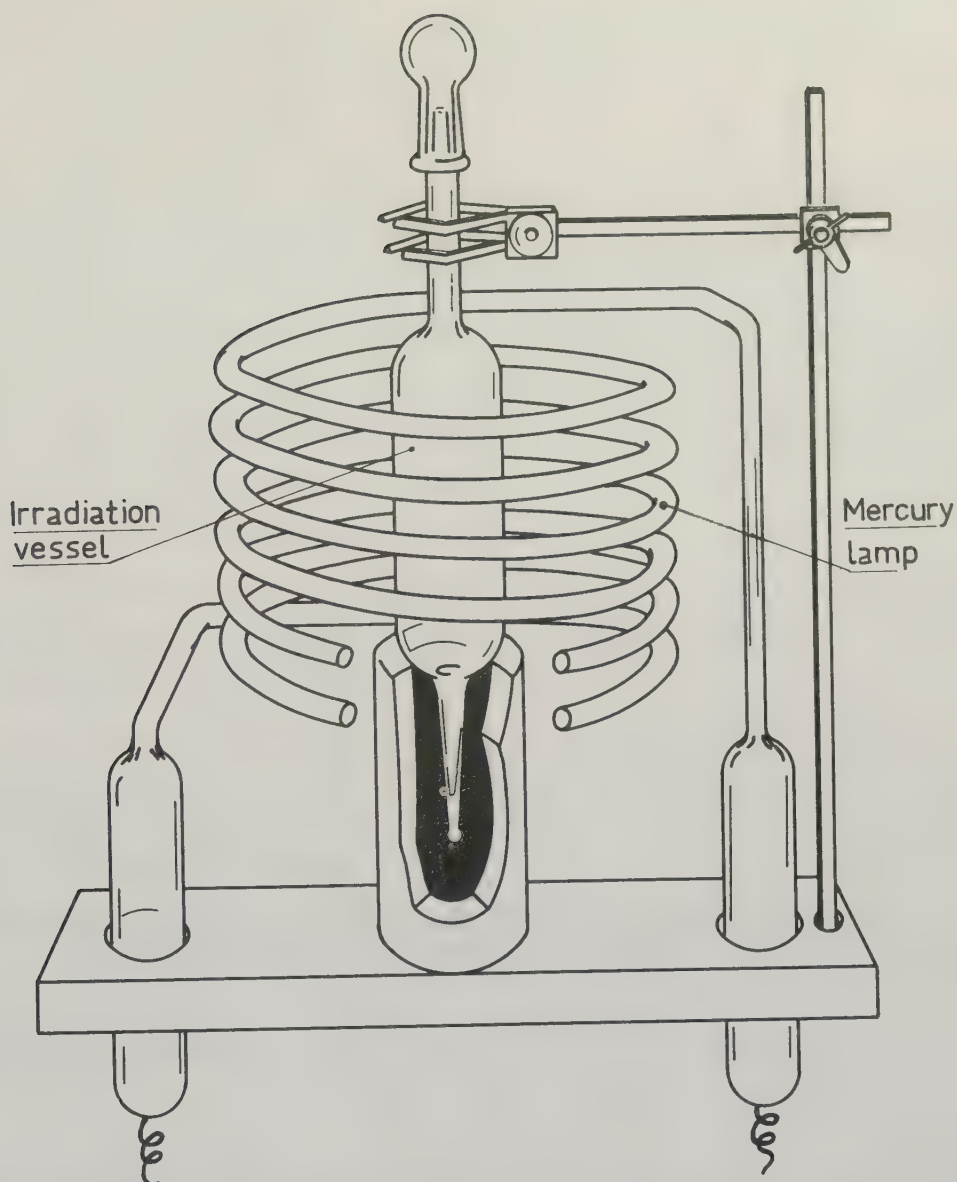


Figure 1 - Appareil de photolyse continue.

$$I = 5,95 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

III.2. RESULTATS.

Les produits résultant de la photolyse continue de l'acétone ($5 \cdot 10^{-2}$ M) sont le méthane, l'éthane, et l'oxyde de carbone, ce dernier composé étant présent en très faible quantité, à la limite de détection pour les temps de photolyse inférieurs à 60 secondes. Pour les temps de photolyse compris entre 0 et 60 secondes, les rendements quantiques de ces produits sont pratiquement constants mais faibles (figure 2). Leur valeurs moyennes sont :

$$\phi_{\text{CH}_4} = (2,60 \pm 0,25) 10^{-2}$$

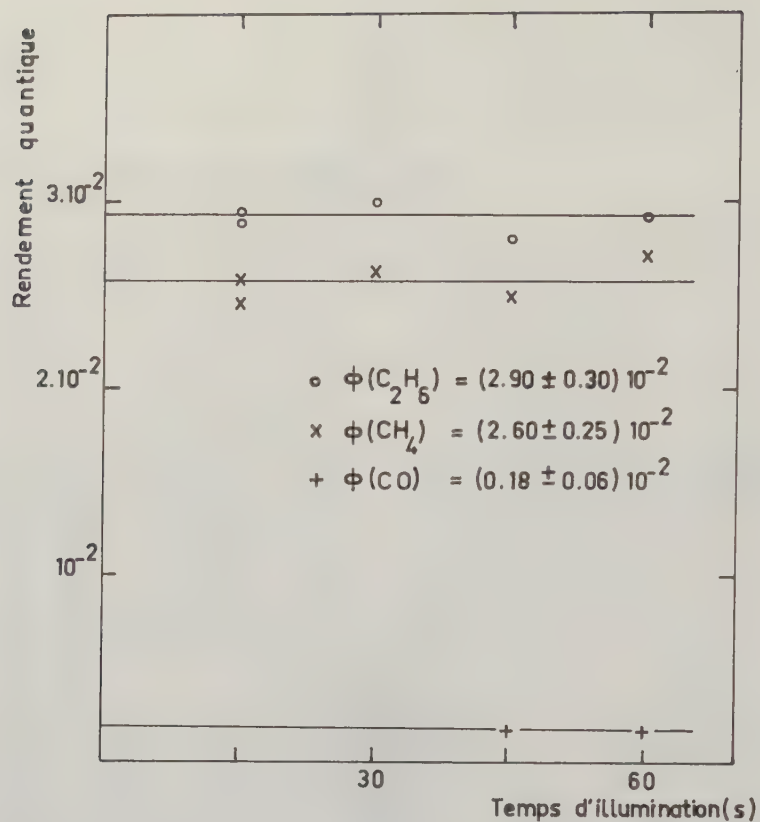


Figure 2 - Photolyse de solutions aqueuses dégazées d'acétone ($5 \cdot 10^{-2}$ M). Variations des rendements quantiques des produits en fonction du temps de photolyse.

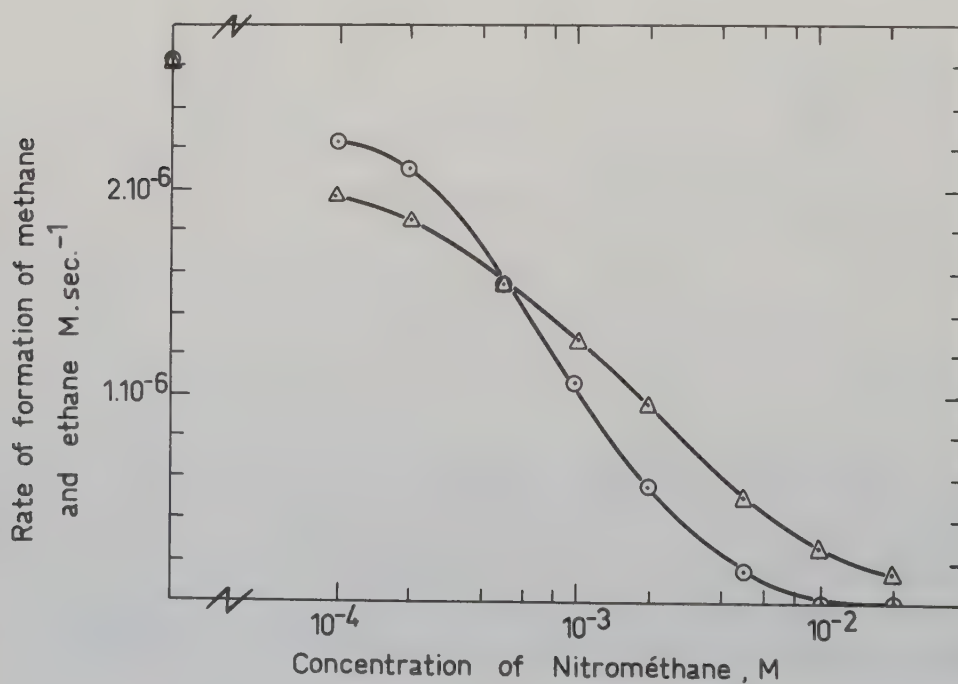


Figure 3 - Photolyse de solutions aqueuses mixtes d'acétone ($5 \cdot 10^{-2}$ M) et de nitrométhane. Vitesse de formation de méthane (Δ) et d'éthane ($\circ$) en fonction de la concentration de nitrométhane.

$$\phi_{C_2H_6} = (2,90 \pm 0,30) 10^{-2}$$

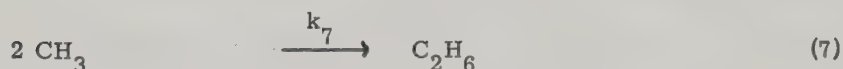
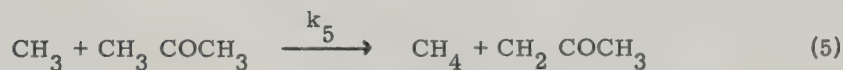
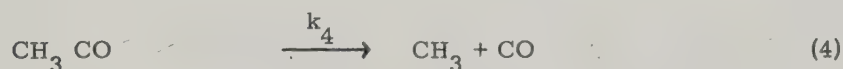
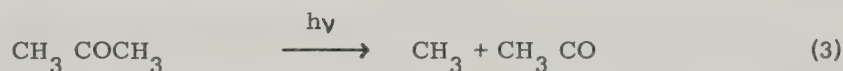
$$\phi_{CO} = (0,18 \pm 0,06) 10^{-2}$$

Les résultats obtenus par photolyse de solutions aqueuses d'acétone ($5 \cdot 10^{-2}$ M) en présence des concentrations variables et faibles de nitrométhane sont donnés en figure 3, les vitesses de formation R_{CH_4} et $R_{C_2H_6}$ étant exprimées en $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

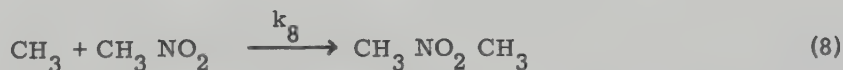
Dans ces dernières expériences, l'ion NO_2^- a été recherché ; il n'existe qu'à l'état de traces ($[\text{NO}_2^-] \approx 10^{-6}$ M) pour des concentrations relativement élevées de nitrométhane ($\geq 10^{-2}$ M) ; ces traces étant probablement dues à la photolyse directe de nitrométhane²⁾.

III.3. DISCUSSION.

Les résultats des études antérieures de la photolyse de l'acétone en phase vapeur [15], en solution aqueuse [16] et en solution dans le perfluoro-diméthylcyclobutane [17] peuvent être expliqués par le mécanisme général suivant :



En présence de faibles concentrations de nitrométhane les quantités de méthane et d'éthane diminuent. L'absence de nitrite, NO_2^- , parmi les produits nous permet d'écarter l'idée d'un transfert d'énergie de l'acétone au nitrométhane. L'explication la plus simple de ces résultats est que le nitrométhane capte le radical méthyle suivant la réaction (8) sans donner de méthane ou d'éthane



Le fait que la quantité de méthane diminue constamment lorsqu'augmente la concentration du nitrométhane montre que le méthane est formé principalement par un processus

2) La photolyse des solutions aqueuses de nitrométhane donne lieu à la formation de l'ion NO_2^- comme produit principal (Chapitre IV).

radicalaire (à partir du radical méthyle) ; le processus moléculaire, s'il existe, joue un rôle négligeable.

a) Calcul du rapport de constante de vitesse $\frac{k_5^2}{k_7}$

Pour le système eau-acétone, en absence de tout capteur, VOLMAN et SWANSON [16] ont montré que l'expression suivante, dérivée du mécanisme écrit ci-dessus, expliquait l'ensemble de leurs résultats.

$$\frac{R_{CH_4}}{R_{C_2H_6}^{1/2} \cdot R_{CO}} = \frac{k_5}{k_7^{1/2}} \cdot \frac{[CH_3 CO CH_3]}{R_{CO}} + \frac{k_6}{k_4 \cdot k_7^{1/2}} \quad (I)$$

R_i étant la vitesse de formation du produit i.

En portant en abscisse le rapport $[CH_3 CO CH_3] / R_{CO}$ et en ordonnée $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2} \cdot R_{CO}$, ces auteurs ont obtenu une droite qui coupe l'axe des ordonnées en un point très proche de l'origine (surtout pour les températures entre 2 et 27 °C). Cela veut dire que le terme correctif $k_6 / k_4 \cdot k_7^{1/2}$ est très faible à 22 °C. D'ailleurs en présence de faibles concentrations de nitrométhane et avec une concentration d'acétone donnée, les résultats de la figure 3 montrent que le rapport $R_{CH_4}^2 / R_{C_2H_6}$ est à peu près constant (Tableau I).

TABLEAU I

$[CH_3 NO_2] \text{ M}$	$R_{CH_4}^2 / R_{C_2H_6} \cdot \text{M} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6$
0	2,61
10^{-4}	1,77
$2 \cdot 10^{-4}$	1,62
$5 \cdot 10^{-4}$	1,54
10^{-3}	1,57
$2 \cdot 10^{-3}$	1,60
$5 \cdot 10^{-3}$	1,70
	Valeur moyenne :
	$1,62 \pm 0,16$

Ceci semble dire que pour les concentrations de nitrométhane employées, les réactions (4) et (6) deviennent négligeables, probablement à cause de la capture du radical $CH_3 CO$ par le nitrométhane.

On a donc l'expression suivante dérivée des équations cinétiques des réactions (5) et (7) :

$$\frac{R_{\text{CH}_4}^2}{R_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{k_5^2}{k_7} [\text{CH}_3 \text{ COCH}_3] \quad (\text{II})$$

et à partir de la valeur moyenne tirée de la colonne 2 du tableau I, on calcule le rapport :

$$\frac{k_5^2}{k_7} = (6,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \cdot \text{l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 22^\circ \text{C} ;$$

cette valeur s'accorde bien avec celle trouvée par VOLMAN et SWANSON [16] ($6,1 \cdot 10^{-4} \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à la même température.

b) Calcul du rapport des constantes de vitesse $\frac{k_8}{k_5}$

A la concentration d'acétone employée ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) la lumière photolytique est complètement absorbée dans la traversée de la cuve. D'autre part les concentrations de nitrométhane ajoutées sont suffisamment faibles pour que l'on puisse négliger toute photolyse directe de ce composé (par ex. : la lumière absorbée par le nitrométhane n'est qu'environ 7 % de la lumière totale émise à $2537 \text{ \AA}$ pour $5 \cdot 10^{-3} \text{ M CH}_3 \text{ NO}_2$ et environ 15 % à $10^{-2} \text{ M CH}_3 \text{ NO}_2$). Ceci est vérifié par la faible concentration de NO_2^- trouvée après photolyse. On a donc d'excellentes raisons de penser qu'à l'intensité constante la vitesse de formation, $R_{\text{CH}_3}^\circ$, du radical méthyle est constante, c'est-à-dire indépendante de la présence de nitrométhane aux concentrations inférieures à 10^{-2} M .

Comme les radicaux méthyle, une fois formés, ne disparaissent que suivant les trois réactions (5), (7) et (8), le bilan de masse appliqué au cas du radical méthyle permet d'écrire :

$$R_{\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3} = R_{\text{CH}_3}^\circ - (R_{\text{CH}_4} + 2 R_{\text{C}_2\text{H}_6}) \quad (\text{III})$$

R_i étant les vitesses de formation des radicaux ou produit i pour une concentration de nitrométhane donnée. Des équations cinétiques dérivées des réactions (5) et (8), on tire l'expression suivante :

$$R_{\text{CH}_3}^\circ - (R_{\text{CH}_4} + 2 R_{\text{C}_2\text{H}_6}) = \frac{k_8}{k_5} \frac{R_{\text{CH}_4} \cdot [\text{CH}_3\text{NO}_2]}{[\text{CH}_3 \text{ COCH}_3]} \quad (\text{IV})$$

Sur la figure 4, où nous avons rapporté les valeurs expérimentales du produit $R_{\text{CH}_4} [\text{CH}_3 \text{ NO}_2]$ en abscisses, et les sommes $(R_{\text{CH}_4} + 2 R_{\text{C}_2\text{H}_6})$ correspondantes en ordonnées, nous notons que les points obtenus sont pratiquement alignés, sauf ceux qui correspondent aux concentrations relativement élevées en nitrométhane ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 10^{-2} M); il y a probablement un effet de photolyse direct de ce produit ou bien, le rendement moléculaire du méthane (provenant de la photolyse de l'acétone, bien qu'il soit faible) peut jouer un rôle important dans ces conditions.

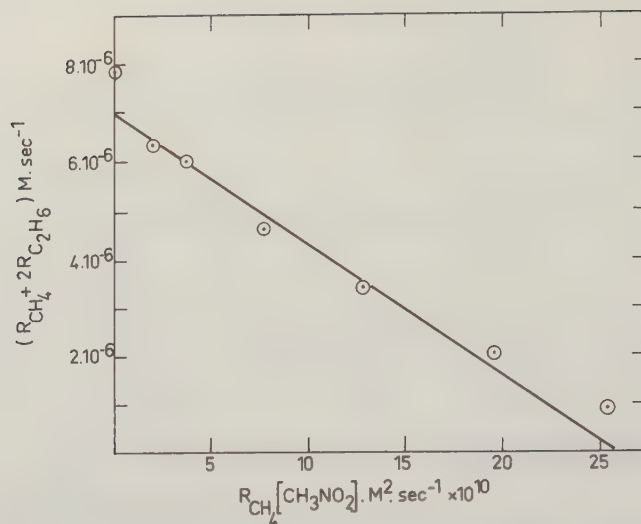


Figure 4 - Photolyse (continue) de solutions mixtes d'acétone ($5 \cdot 10^{-2}$ M) et de nitrométhane. Graphique donnant k_8/k_5 , par application de l'équation (IV).

Par extrapolation de la droite obtenue jusqu'à son intersection avec l'axe des ordonnées, nous obtenons la valeur $R^{\circ}_{CH_3}$ en absence de nitrométhane. Cette valeur est inférieure de 10 % environ à la valeur expérimentale, ceci étant probablement dû à une faible participation des réactions (4) et (6).

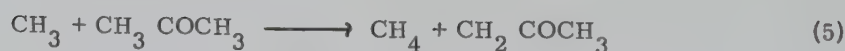
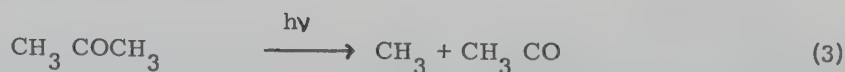
Le rapport $\frac{k_8}{k_5}$ obtenu à partir de la pente de la droite de la figure 4 est égal à :

$$\frac{k_8}{k_5} = 140 \pm 15 ; \text{ on en déduit :}$$

$$\frac{k_8^2}{k_7} = \left(\frac{k_8}{k_5} \right)^2 \times \frac{k_5^2}{k_7} = 12,7 \pm 4,0 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 22^\circ \text{C}$$

III.4. CONCLUSION.

Le mécanisme de décomposition photolytique de l'acétone en solution aqueuse à 22°C et en présence de faibles concentrations de nitrométhane peut s'exprimer par le schéma suivant :



La constante de vitesse de la réaction (8) est environ 140 fois plus élevée que celle de la réaction (5).

Le nitrométhane est donc un bon capteur, non seulement des électrons hydratés et des atomes d'hydrogène [20], mais aussi des radicaux méthyle, et la réaction avec ce dernier radical ne conduit pas à la formation de méthane. On peut se servir de cette propriété pour mesurer, par la méthode de compétition, les rapports des constantes de vitesse des réactions du radical méthyle avec le nitrométhane d'une part et des produits cédant facilement un atome d'hydrogène d'autre part.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.

- [1] CHACHATY C.
J. Chim. phys., 1965, 62, 728
- [2] COTTRELL T.L., REID T.J.
J. chem. Phys., 1950, 18, 1306
- [3] COTTRELL T.L., GRAHAM T.E., REID T.J.
Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 584
- [4] NAPIER I.M., NORRISH R.G.W.
Proc. Roy. Soc., 1967, 299, 317
- [5] PASZYC S.
Photochem and Photobiol., 1965, 4, 841
- [6] COREY J.L.
Thèse Ph. D. The Ohio State University, 1965
- [7] CUNDALL R.B., LOCKE A.W., STREET G.C.
Livre "the chem of ionisat and excitat". Proceeding of a conference 21-23
Sept. 1966. University of Newcastle upon Tyne, page 131
- [8] TRAN-DINH-SON
Thèse 3ème cycle. Université de Paris, 1967
- [9] REBBERT R.E., SLAGG N.
Bull. Soc. chim. Belg., 1962, 71, 709
- [10] TRAN-DINH-SON, SUTTON J.
A paraître dans Int. J. Radiat. Phys. Chem.

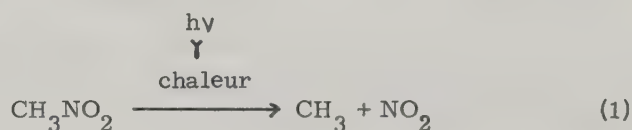
- [11] HIRSCHLAFF E., NORRISH R.G.W.
J. chem. Soc., 1936, 1580
- [12] THOMPSON H.W., PURKIS C.H.
Trans. Faraday Soc., 1936, 32, 1466
- [13] TRAN-DINH-SON
Photolyse du nitrométhane en solution aqueuse. Chapitre IV de cette thèse
- [14] CALVERT J.G., PITTS J.N.
Photochemistry, John Wiley + Sons. page 377
- [15] PIECK R., STEACIE E.W.R.
Can. J. Chem., 1955, 33, 1304
- [16] VOLMAN D.N., SWANSON L.W.
J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4141
- [17] DOEPKER R., MAINS G.J.
J. Am. chem. Soc., 1961, 83, 294
- [18] CHRISTIE M.I., VOISEY M.A.
Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 2459
- [19] VOLMAN D.H., SEED J.R.
J. Am. chem. Soc., 1964, 86, 5095
- [20] SUTTON J., TRAN-DINH-SON
J. Chim. phys., 1967, 64, 688
- [21] NAPIER I.M., NORRISH R.G.M.
Proc. Roy. Soc., 1967, 299, 317
- [22] TRAN-DINH-SON, SUTTON J.
J. phys. Chem., 1971, 75, 851

CHAPITRE IV.

PHOTOLYSE DU NITROMÉTHANE EN SOLUTION AQUEUSE [23].

Le mécanisme de décomposition photolytique du nitrométhane en phase liquide est assez peu connu [1], [2], [3]. Ce composé étant un bon capteur de radicaux [4], [5], il en résulte qu'au moins une partie des radicaux primaires réagit avec le nitrométhane pour donner des produits complexes. D'autre part certains des produits formés se recombinent en donnant lieu à la formation des produits secondaires [6] qui rendent impossible la mise en évidence d'un mécanisme réactionnel de façon sûre.

Jusqu'à présent, la plupart des chercheurs qui ont étudié la photolyse, la radiolyse ou la pyrolyse du nitrométhane ont supposé que le processus primaire de réaction était le suivant :



Mc GARVEY et Mc GRATH (1964) d'une part [7], et puis NAPIER et NORRISH (1967) d'autre part [8] ont mis en évidence un tel processus de décomposition lors de la photolyse-éclair du nitrométhane en phase gazeuse. Mais en phase liquide, les faibles rendements en méthane mesurés [2], [3], [6] même en présence des capteurs qui cèdent facilement un atome d'hydrogène au radical méthyle [9] ne permettent pas de confirmer cette hypothèse.

La précédente étude de la photolyse des solutions aqueuses d'acétone en présence de nitrométhane [10] montre que ce dernier produit est un bon capteur des radicaux méthyle (ne donnant ni méthane ni éthane comme produits finaux). Pour atténuer les effets de cette capture afin de pouvoir étudier convenablement le mécanisme de la décomposition du nitrométhane, il apparaît nécessaire de photolyser ce composé dilué dans un milieu approprié.

Le présent chapitre est relatif à la photolyse continue (excitation dans la bande à 270 nm) et à la photolyse-éclair (excitation dans la bande à 200 nm) des solutions diluées de nitrométhane dans l'eau. Nous montrerons que le processus primaire de décomposition est celui indiqué par la réaction (1), mais qu'un deuxième processus, moins probable doit également être envisagé :



Puisque la production des radicaux méthyle suivant la réaction (1) peut donner lieu dans les solutions aérées à la formation des radicaux péroxyméthyle, CH_3O_2 ; nous avons effectué quelques expériences en présence de l'ion Fe^{2+} pour essayer de mettre en évidence cette espèce. Enfin, pour que la photolyse des produits primaires soit négligeable, les doses employées ont été les plus faibles possibles.

IV.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

A) Produits.

Le nitrométhane a été purifié par distillation sur une colonne à bande tournante sous pression réduite d'hélium (voir la purification du nitrométhane - chapitre II).

L'éthanol absolue (Merck "pur pour analyse") a été purifié suivant la même méthode. L'absence d'acétone et d'acétaldéhyde a été vérifiée par chromatographie gazeuse (colonne Carbowaw 600 de 6 m de longueur, chauffée à 90 °C, détecteur à ionisation par flamme). L'alcool purifié est stocké dans un récipient étanche sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière.

L'isopropanal (Merck "pur pour analyse") a été employé sans purification supplémentaire.

L'eau tridistillée (préparée suivant la méthode décrite dans le chapitre II) a été utilisée pour préparer les solutions photolysées.

B) Appareillage.

a) Photolyse continue : L'appareillage (la lampe à mercure à basse pression, l'ampoule en silice de qualité "Germisil") et son emploi et l'actinométrie ont été décrits au chapitre III. La température des solutions à photolyser est toujours de $22,0 \pm 0,5$ °C. Les durées de photolyse varient entre 30 à 120 secondes. L'intensité employée est de $5,95 \cdot 10^{-6}$ Einstein. $\text{mn}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 253,7 nm, et le taux de décomposition du nitrométhane environ 1 %.

b) Photolyse éclair : La lampe photolytique employée, de structure coaxiale, [11] donne un éclair de 4 μs (durée à mi-intensité). Dans la majorité des cas, l'énergie électrique mise en jeu est de 1 000 joules. La lampe spectroscopique à capillaire de silice donne un éclair de 3 μs à mi-intensité pour une énergie de 25 joules électriques.

La cuve d'absorption (longueur 36 cm, diamètre intérieur 12 mm) en silice de haute pureté (Pursil 453 - QUARTZ et SILICE, 35 % de transmission à 200 nm) vient se placer à l'intérieur de cette lampe et parallèlement à son axe.

Les spectres d'absorption des produits éphémères ont été enregistrés sur plaque Ilford HP3 à l'aide d'un spectrographe Hilger Fd = 20 cm. La microdensitométrie des clichés

obtenus pour différents décalages de temps fournit, en fonction du temps, l'évolution des espèces transitoires créées par photolyse.

La technique de préparation des échantillons et de dégazage est semblable à celle employée pour la photolyse continue ou pour la radiolyse décrite dans le chapitre II. La concentration de l'oxygène résiduel après le dégazage, vérifiée par chromatographie gazeuse, est inférieure à $2 \cdot 10^{-7}$ M.

G) Analyse.

L'extraction des produits gazeux des solutions est accomplie dans les deux minutes qui suivent l'illumination. Aucun post-effet n'a été observé pendant 24 heures.

L'ion nitrite, NO_2^- , a été dosé par la méthode de SHINN [12] modifiée par RIDER et MELLON [13] et le formaldéhyde par l'acide chromotropique [14] ; la précision de détermination étant dans ce dernier cas très médiocre (de l'ordre de 40 % d'erreur).

La concentration de l'ion Fe^{3+} a été calculée à partir de sa densité optique correspondant à la longueur d'onde 304 nm (avec $\epsilon = 2\,200 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C).

IV.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A) Photolyse continue à 253,7 nm (excitation dans la bande à 270 nm).

La photolyse d'une solution aqueuse, neutre et dégazée de nitrométhane $5 \cdot 10^{-2}$ M) provoque la formation de quatre produits principaux : NO_2^- , HCHO, N_2O , CH_4 . Entre $t = 0$ et $t = 120$ secondes, les rendements quantiques de ces produits sont pratiquement constants (figure 1) et ont les valeurs moyennes suivantes :

$$\phi_{\text{NO}_2^-} = (2,35 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$$

$$\phi_{\text{HCHO}} = (2,10 \pm 0,84) \cdot 10^{-2}$$

$$\phi_{\text{N}_2\text{O}} = (0,28 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$$

$$\phi_{\text{CH}_4} = (0,14 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$$

Des traces des produits CO, NO, N_2 , CO_2 ont été détectées ($\phi_i \leq 0,03 \cdot 10^{-2}$) ; mais CH_3ONO , $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, CH_3OH ont été recherchés et non trouvés (la colonne Carbonax 600 chauffée à 90 °C a été employée pour détecter CH_3ONO et CH_3OH).

L'addition à la solution initiale de concentrations croissantes d'éthanol ou d'isopropanol entraîne l'apparition de quantités croissantes de méthane (figure 2). (Bien que ces deux alcools n'absorbent qu'aux longueurs d'onde inférieures à 210 nm ; des photolyses-témoins ont été effectuées avec ces alcools purs, aucune trace de méthane n'a été détectée).

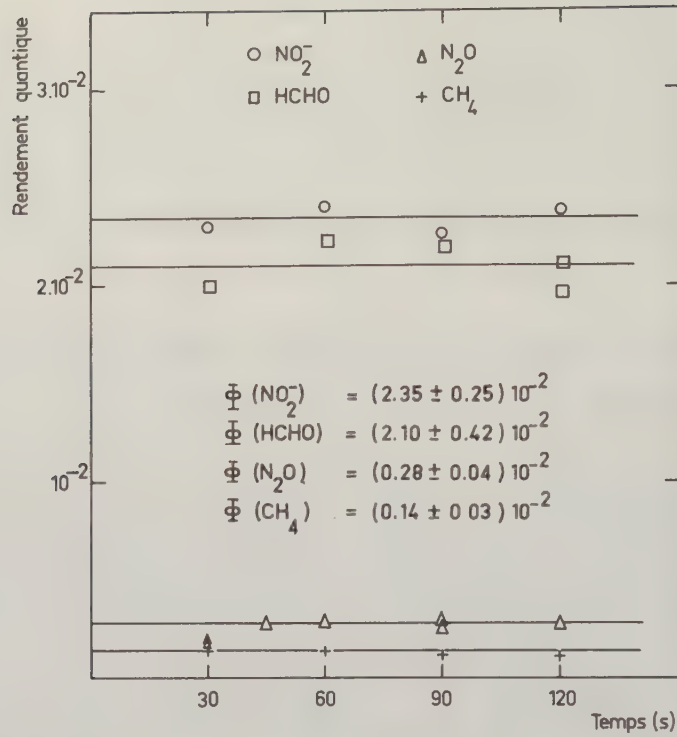


Figure 1 - Photolyse continue des solutions aqueuses dégazées de 5.10^{-2} M de nitrométhane. Rendements quantiques des produits en fonction du temps de photolyse.

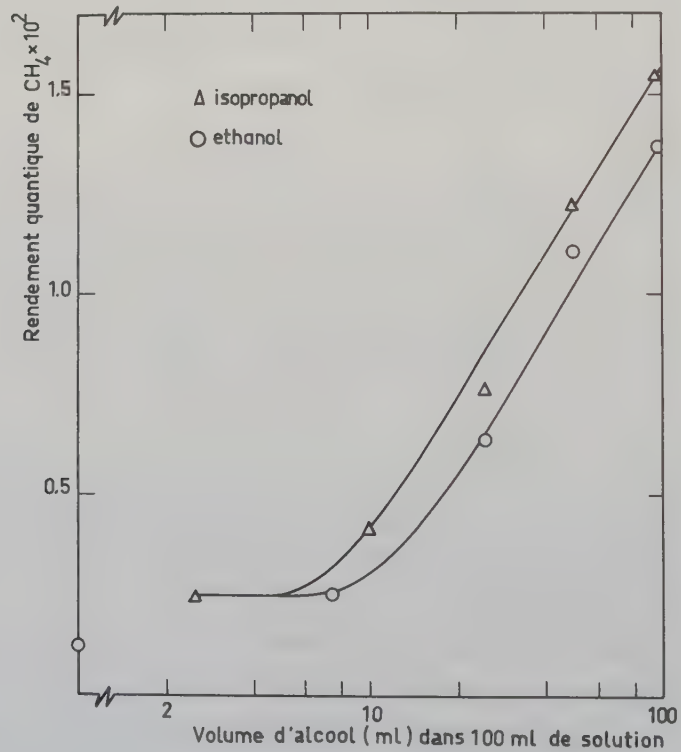


Figure 2 - Variations du rendement quantique de méthane en fonction des concentrations d'alcool (Δ : isopropanol ; $\circ$: éthanol).

B) Photolyse éclair (excitation dans la bande d'absorption de 200 nm).

La lumière émise par la lampe photolytique s'étend environ de 190 nm jusqu'au visible ; néanmoins, en raison de la faible valeur du coefficient d'extinction à 270 nm ($\epsilon_{270} \approx 12$) et des faibles rendements quantiques de produits formés indiqués ci-dessus, dans nos conditions expérimentales ($2 \cdot 10^{-4}$ M de CH_3NO_2) la décomposition du nitrométhane est principalement due à une excitation dans la bande à 200 nm ($\epsilon_{200} \approx 10^4$). Enfin on a employé une cellule de Ger-misil et on s'est assuré qu'aucune espèce transitoire ou produit n'a été formé dans ces conditions.

a) La photolyse-éclair des solutions neutres aérées de nitrométhane de concentration $2 \cdot 10^{-4}$ M donne lieu à la formation d'une espèce transitoire X absorbant dans la région de 250 nm (figure 3). Cette espèce, qui se forme rapidement, atteint sa concentration maximum 30 μs après l'éclair puis décroît ensuite lentement en quelques millisecondes (figure 4). Après la photolyse, la solution finale contient NO_2^- à une concentration de $(0,96 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$ M, l'eau oxygénée n'y est qu'à l'état de traces ($[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-6}$ M).

b) La même expérience effectuée en présence de FeSO_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ M) et H_2SO_4 (10^{-4} M) permet de mettre en évidence une espèce transitoire dont le comportement est identique à celui de X entre $t = 0$ et $t = 1$ ms. Pendant cette période l'ion Fe^{3+} n'est pas formé, mais par la suite sa concentration augmente lentement et atteint un palier après une vingtaine de minutes (figure 5). Dans la solution finale, on trouve une concentration en NO_2^- égale à $(0,54 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$ M et une concentration de Fe^{3+} égale à $(0,61 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$ M.

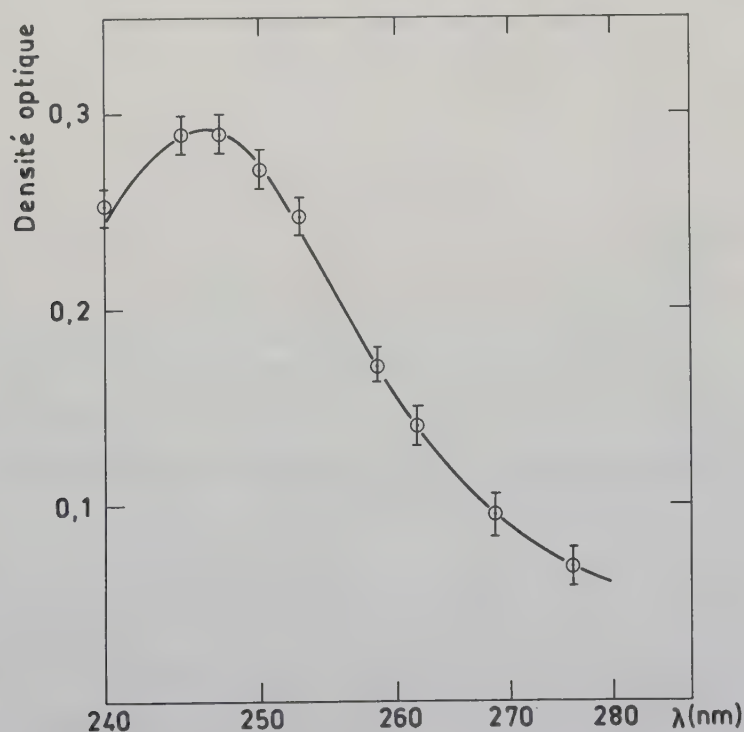


Figure 3 - Spectre d'absorption obtenu lors de la photolyse-éclair des solutions neutres, aérées, contenant $2 \cdot 10^{-4}$ M de CH_3NO_2 .

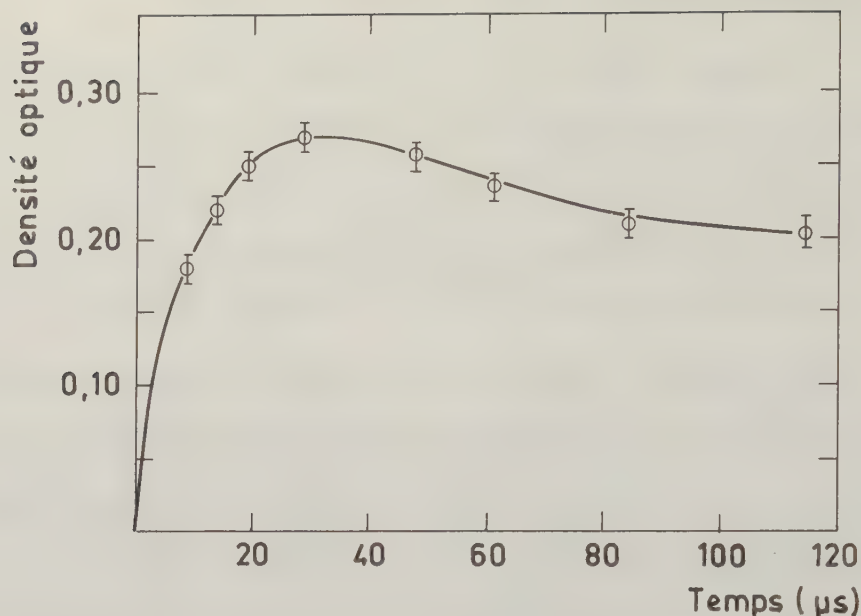


Figure 4 - Absorption par l'espèce X formée en solution neutre et aérée de $2 \cdot 10^{-4}$ M de CH_3NO_2 à 250 nm en fonction du temps après l'éclair.

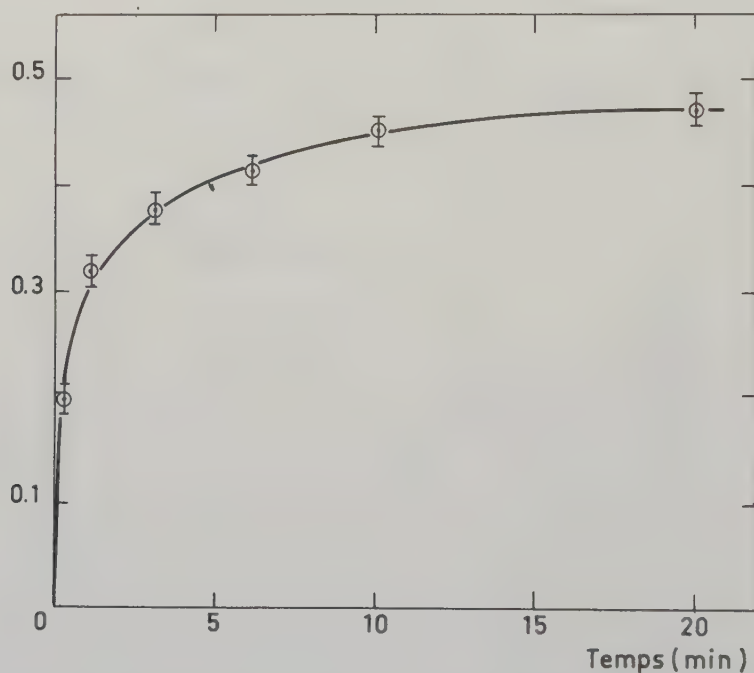
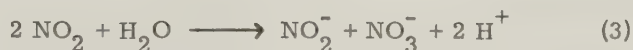


Figure 5 - Cinétique de formation de l'ion Fe^{3+} après l'éclair photolytique.

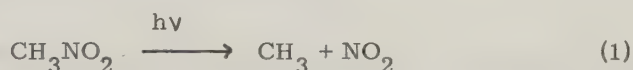
c) La photolyse éclair des solutions neutres dégazées du nitrométhane ($2 \cdot 10^{-4}$ M) donne lieu à la formation d'une espèce Y absorbant également vers 250 nm mais légèrement moins intense que l'espèce X observée en solution neutre aérée. Après l'expérience, la concentration en nitrite est égale à $0,90 \pm 0,10 \cdot 10^{-5}$ M et la concentration de N_2O est de $(5,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$ M. On ne détecte dans les produits finaux de réaction que des traces de CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO et HCHO, mais le formaldéhyde n'a pas été dosé quantitativement. En présence d'ion ferreux, la formation de l'ion Fe^{3+} est négligeable même après 20 minutes.

IV.3. DISCUSSION.

L'augmentation constante du méthane en fonction de la concentration d'éthanol ou d'isopropanol montre clairement la formation du radical méthyle dans la photolyse continue du nitrométhane. De plus, la présence comme produit principal de réaction de l'ion NO_2^- semble indiquer la formation intermédiaire du radical NO_2 qui se dismute suivant la réaction (3) :



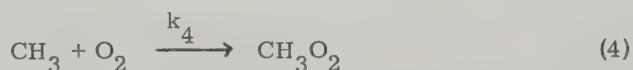
Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle le processus primaire de décomposition photolytique du nitrométhane serait la réaction (1)



En photolyse éclair, le produit principal de réaction est encore l'ion NO_2^- et il est raisonnable de penser que le processus primaire de décomposition photolytique est encore celui de la réaction (1).

Les absorptions observées à 250 nm en solution aérée et dégazée sont dues à deux espèces différents X et Y dont l'une seulement, X, est susceptible d'oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} . Nous avons constaté qu'en solution saturée d'isobutylène, ces deux absorptions disparaissent complètement, ce qui implique vraisemblablement que X et Y ont un précurseur commun. Le radical NO_2 peut être éliminé comme précurseur des absorptions X et Y, puisque la concentration de NO_2^- ne dépend pratiquement pas de la présence d'oxygène ou d'isobutylène. Le précurseur commun à X et à Y est donc très probablement le radical méthyle.

L'espèce X est probablement le radical CH_3O_2 . En effet, d'une part la réaction (4) :

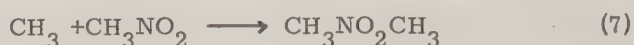


est rapide : $k_4 = (4,7 \pm 0,7) \cdot 10^9 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 23 °C [16], d'autre part, le spectre d'absorption X semble comparable au spectre que THOMAS a attribué à CH_3O_2 [16].

L'ion Fe^{3+} n'est formé que très lentement (sa concentration maximale n'est atteinte qu'au bout de 20 mn) alors que la durée de vie de CH_3O_2 est de l'ordre de quelques millisecondes. D'ailleurs la concentration finale de Fe^{3+} $(0,61 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ est peu différente de celle de NO_2^- $(0,54 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Nous supposons par analogie avec les réactions du radical HO_2 que l'on a le schéma suivant :

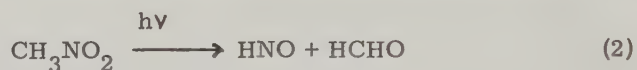


PIECK et STEACIE [17] ont démontré que le radical méthyle ne réagit pas avec l'eau, il ne peut donc réagir qu'avec NO_2 ou CH_3NO_2 ; en raison de l'absence de nitrite de méthyle, CH_3ONO , parmi les produits de photolyse et de la faible variation du rendement de NO_2^- en présence ou en absence d'oxygène, on peut affirmer que la réaction de recombinaison entre les radicaux primaires CH_3 et NO_2 ne joue pas de rôle important dans nos conditions. Nous avons vu (dans la partie de photolyse continue de l'acétone en présence du nitrométhane, chapitre III) que le nitrométhane capte efficacement le radical méthyle sans donner de méthane, en sorte qu'il est raisonnable de conclure que l'espèce Y est le radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$; celui-ci a une structure analogue à celle du radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$ qui absorbe également dans la région 250 nm [18] :

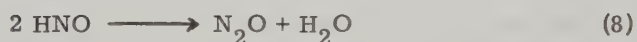


L'existence d'un tel processus expliquerait les faibles rendements de méthane observés dans la photolyse ou la radiolyse du nitrométhane.

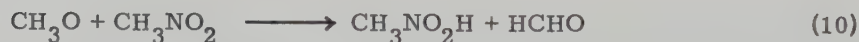
La présence de N_2O après la photolyse continue, avec un rendement quantique relativement important ($\phi_{\text{N}_2\text{O}} = 0,28 \cdot 10^{-2}$) peut s'expliquer par un deuxième mécanisme de décomposition photochimique du nitrométhane donnant le radical HNO et le formaldéhyde.



réaction suivie de :



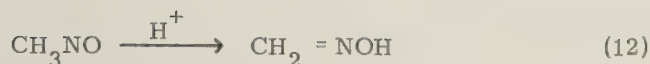
Cependant le rendement de formation de formaldéhyde est nettement plus élevé que celui de N_2O : ceci pourrait s'expliquer par la décomposition du radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$ suivant les réactions :



Nous parlerons plus en détails du mode de disparition du radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$ dans le chapitre suivant. Le radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$ provenant de la réaction (10) disparaît par une réaction du deuxième ordre pour donner lieu à la formation du nitrosométhane (voir le chapitre I) :



Selon BATT et GOWENLOCK [18], en milieu aqueux, le nitrosométhane est instable et s'isomérisse rapidement pour donner le formaldoxime :



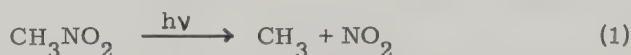
Après la photolyse, nous avons introduit la solution aqueuse de nitrométhane irradiée pendant 20 minutes dans l'appareil d'extraction et fait une distillation sous vide (voir le chapitre II). Le spectre infrarouge du résidu solide dispersé dans KBr, montre la présence du formaldoxime trimère, caractérisé par sa bande d'absorption à $\nu = 1\,360\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 7,3\text{ }\mu$) [19]. Nous avons tenté de déterminer le rendement de formaldoxime dans le nitrométhane photolysé ou radiolysé par la méthode colorimétrique dont le principe est de transformer le formaldoxime sous l'action d'un acide dilué à 1 % et de la chaleur (100 °C) en hydroxylamine, NH_2OH , [20] [22] :



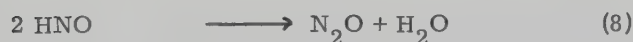
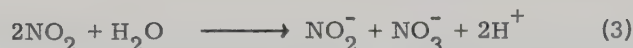
Celui-ci réduit ensuite l'ion Fe^{3+} en Fe^{2+} et on dose ce dernier par une solution aqueuse de chlorhydrate d'orthophénanthroline 1 ‰. Cependant le nitrométhane se comporte de la même manière que le formaldoxime, même en présence d'un acide faible comme l'acide acétique (solution 1 %).

IV.4. CONCLUSION.

Dans la photolyse continue (excitation dans la bande à 270 nm) ou la photolyse éclair (excitation dans la bande à 200 nm) des solutions aqueuses de nitrométhane, deux mécanismes de décomposition photolytique entrent en jeu :



En solution aqueuse et en absence d'oxygène, ces deux processus sont suivis des réactions :



La décomposition selon (2) suivie de la réaction (8) est toutefois beaucoup moins probable que celle selon (1). Le bilan de masse complet de la photolyse du nitrométhane en solution aqueuse ne peut actuellement être établi en l'absence du dosage du formaldoxime dont l'origine en milieu aqueux est le nitrosométhane. Ce dernier composé figure, en effet, parmi les produits les plus abondants de la photolyse du nitrométhane pur (chapitre V).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.

- [1] REBBERT R.E., SLAGG N.
Bull. Soc. chim. Belge, 1962, 71, 709
- [2] PASZYC S.
Photochem and Photobiol, 1965, 4, 841
- [3] CUNDALL R.B., LOCKE A.W., STREET G.C.
"The chem of ionisat and excitat" Proceed of a conf. 21-23 Sept. 1966.
University of Newcastle, p. 131
- [4] CHACHATY C.
J. Chim. phys., 1965, 62, 728
- [5] SUTTON J., TRAN-DINH-SON
J. Chim. phys., 1967, 64, 688
- [6] TRAN-DINH-SON, SUTTON J. (à paraître)
(voir le chapitre V de cette thèse)
- [7] Mc GARVEY J.J., Mc GRATH W.D.
Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 2196
- [8] NAPIER I.M., NORRISH R.G.W.
Proc. Roy. Soc., 1967, 299, 317
- [9] TRAN-DINH-SON
Note C.E.A. N 1076, 1969, p. 14
- [10] TRAN-DINH-SON, SUTTON J.
J. phys. Chem., 1971, 75, 851

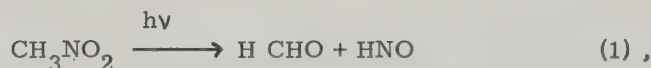
- [11] CLERC M.
Res. Sc. instr., 1965, 36, 1160
- [12] SHINN M.B.
Ind. Eng. Chem. anal. Ed 13, 1941, 33
- [13] RIDER B.F., MELLON M.G.
Ind. Eng. Chem. anal. Ed. 18, 1946, 96
- [14] BRICKER C.E., VAIL W.A.
Anal. Chem., 1950, 22, 720
- [15] ALLEN A.O.
The Rad. Chem of water and aq solut, p. 21
- [16] THOMAS J.K.
J. phys. Chem., 1967, 71, 1919
- [17] PIECK R., STEACIE E.W.R.
Can. J. Chem., 1955, 36, 1160
- [18] BATT L., GOWENLOCK B.G.
Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 682
- [19] COREY J. L.
Thèse Ph. D. The Ohio State University, 1965, p. 55
- [20] PRIBYL M.
Z. anal. Chem., 1964, 206, 127
- [21] YOSHINARI KOBAYASKI
Analt. Chem., 1966, 38, 917
- [22] JOHNSON D.P.
Analyt. Chem., 1968, 40, 646
- [23] TRAN-DINH-SON, SUTTON J., BARAT F.
IV° Congrès International de Radiobiologie et de physico-chimie des rayonnements
EVIAN, 29 juin - 4 juillet 1970 - p. 221

CHAPITRE V

PHOTOLYSE DU NITROMETHANE EN PHASE LIQUIDE [30].

La photolyse du nitrométhane a été beaucoup étudiée depuis une trentaine d'années. Il subsiste néanmoins des désaccords entre les différents chercheurs en ce qui concerne les processus primaires, et surtout les mécanismes de formation des produits.

HIRSCHLAFF et NORRISH [1] (1936) ont trouvé N_2 , CO , CO_2 , NO lors de la photolyse du nitrométhane en phase gazeuse à 101 °C ; ils ont proposé pour l'acte primaire la réaction (1) :



réaction qui a été retenue par THOMPSON et PURKIS [2] (1936). DALBY [3] (1958), qui a employé la photolyse-éclair du nitrométhane pour obtenir le spectre HNO , a pris soin de souligner que ses observations ne concordaient pas nécessairement avec l'hypothèse selon laquelle HNO est un produit primaire.

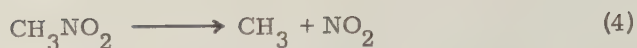
BROWN et PIMENTEL [4] (1958) ont expliqué l'identité des produits provenant de la photolyse du nitrométhane et du nitrite de méthyle dans une matrice d'argon à 20 K en supposant que le premier acte était l'isomérisation :



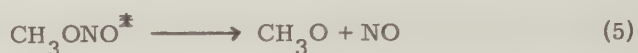
et que les deux formes isomères du nitrite de méthyle se décomposent ainsi :



une attribution erronée des spectres infrarouges de ces deux isomères a exigé une réinterprétation des résultats. En 1959 PIMENTEL et ROLLEFSON [5] ont admis que la réaction initiale pouvait être la décomposition en radicaux CH_3 et NO_2 , processus déjà suggéré par COTTREL et ses collaborateurs [6] (1951) à la suite de leur étude de la pyrolyse :



PIMENTEL [5] a proposé qu'il y ait la recombinaison de ces deux radicaux pour former ou bien le nitrométhane excité, ou bien le nitrite de méthyle excité, recombinaison qui serait suivie de la désactivation de ces molécules ou, dans le cas de CH_3ONO^* , de sa décomposition :



En phase gazeuse la réaction (5) aurait lieu, tandis qu'en matrice à 20 K la désactivation serait la réaction prépondérante.

Mc GARVEY et Mc GRATH [7] (1964) d'une part, puis NAPIER et NORRISH [8] (1967) d'autre part, ont étudié la photolyse du nitrométhane en phase gazeuse en employant la technique de la photolyse éclair. Ils ont observé l'apparition du spectre de CH_3 avec un maximum d'intensité situé immédiatement après l'éclair photolytique ; ils en ont conclu que l'acte primaire est la réaction (4).

A l'heure actuelle il existe très peu de travaux relatifs à la photolyse du nitrométhane en phase liquide.

REBBERT et SLAGG [9] (1962) ont photolysé le nitrométhane gazeux et liquide à l'aide d'une lampe à mercure à pression élevée. En phase gazeuse, ils ont étudié en fonction de temps les vitesses de formation de quelques produits tels que H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , NO et CH_3ONO , en phase liquide, par contre le seul produit dosé est le nitrite de méthyle.

Plus tard, PASZYC [10] (1965), a trouvé, au cours de la photolyse continue du nitrométhane (en phase liquide) un certain nombre de produits tels que O_2 , N_2 , H_2 , NO , NO_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et HCHO , mais il n'a pas mis en évidence le nitrite de méthyle, le nitrosométhane dimère, $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, et le protoxyde d'azote, N_2O , produits importants trouvés par CUNDALL et ses collaborateurs [11] (1966). Par contre ces derniers n'ont pas observé la présence d'oxygène et leurs résultats quantitatifs sont très différents de ceux obtenus par PASZYC.

Au cours de la radiolyse du nitrométhane par les rayonnements γ du cobalt 60, nous avons observé l'absence d'une relation linéaire entre les temps d'irradiation et la formation de certains produits ainsi que la disparition et l'apparition lentes de quelques composés après l'irradiation [12] (post-effet). Nous avons établi l'existence de phénomènes semblables pour la photolyse. Or les rendements quantiques cités par les auteurs précédents [10] [11] ont été obtenus, ou bien avec un temps d'irradiation généralement long par rapport à la durée du post effet, et les dosages réalisés en des temps non précisés après la photolyse, ou bien avec une dose si élevée que les produits primaires sont décomposés à leur tour pour donner des produits secondaires.

Dans ce travail, nous avons photolysé le nitrométhane liquide à 253,7 nm (voir les conditions expérimentales au chapitre III) et étudié la formation des différents produits en fonction du temps d'irradiation afin de calculer les rendements quantiques initiaux. Pour réduire l'importance du post-effet, (dont la durée est d'environ 20 heures), au cours de la photolyse continue, nous avons photolysé le nitrométhane pendant le temps le plus court possible (de 15 secondes à 2 minutes), puis dosé les produits 5 minutes et 24 heures après l'irradiation.

Enfin pour vérifier certaines hypothèses que nous avons proposées concernant la formation de quelques produits dans le nitrométhane photolysé, nous avons été amenés à photolysier le nitrométhane dans différents alcools (méthanol, éthanol et isopropanol). A l'aide des renseignements tirés des travaux antérieurs et de nos résultats obtenus lors des photolyses éclair et continue du nitrométhane en solution aqueuse, et aussi de la photolyse de l'acétone (en milieu aqueux) en présence de nitrométhane ; nous essayerons d'établir les mécanismes de décomposition du nitrométhane et de formation des différents produits.

V.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Le nitrométhane pur a été dégazé et introduit dans les ampoules cylindriques en silice de qualité "Germisil" de 10 mm de diamètre intérieur et de 60 mm de longueur. L'intensité est de $2,1 \cdot 10^{19}$ quanta mn^{-1} à 253,7 nm. Les détails de la technique de photolyse ont été décrits dans le chapitre III.

Après la photolyse, le nitrométhane est soumis à deux distillations sous vide consécutives ; les gaz tels que CH_3ONO , N_2 , NO , CO_2 , N_2O , CH_4 , H_2 sont ainsi complètement extraits et dosés quantitativement par chromatographie [12]. Après la distillation on laisse le nitrométhane exempt de CH_3ONO et de NO , piégé à -80°C , se réchauffer jusqu'à la température ambiante. Puis on y ajoute 5 ml d'eau et, après agitation, on réalise le dosage de l'ion NO_2^- dans la partie aqueuse par la méthode de SHINN [13] modifiée par RIDER et MELLON [14]. Nous avons vérifié qu'une seule extraction était suffisante pour éliminer le précurseur de NO_2^- .

V.2. RESULTATS.

Nous avons photolysé le nitrométhane en phase liquide à 22°C et à 50°C , et mesuré les quantités des produits formés en fonction du temps d'illumination, sans trouver de différences importantes provoquées par le changement de température.

a) Rendements hors post-effet.

Les produits ont été dosés 5 minutes après la photolyse, les plus importants étant CH_3ONO , HCHO , $\text{cis}(\text{CH}_3\text{NO})_2$ et NO_2^- . D'une manière générale, pour les temps de photolyse allant de 30 secondes à 120 secondes, les quantités des produits formés sont proportionnelles à la dose sauf pour NO et l'ion NO_2^- (figure 1 et figure 2). Les rendements quantiques calculés à partir de la pente à l'origine sont rassemblés dans la colonne a) du tableau I.

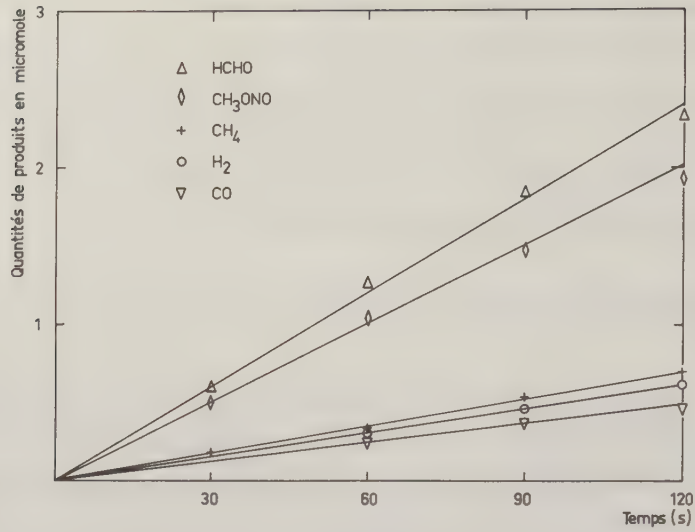


Figure 1 - Photolyse du nitrométhane liquide - formation des produits en fonction du temps d'illumination. L'échelle des ordonnées est réduite de 10 fois pour HCHO et 50 fois pour CH₃ONO.

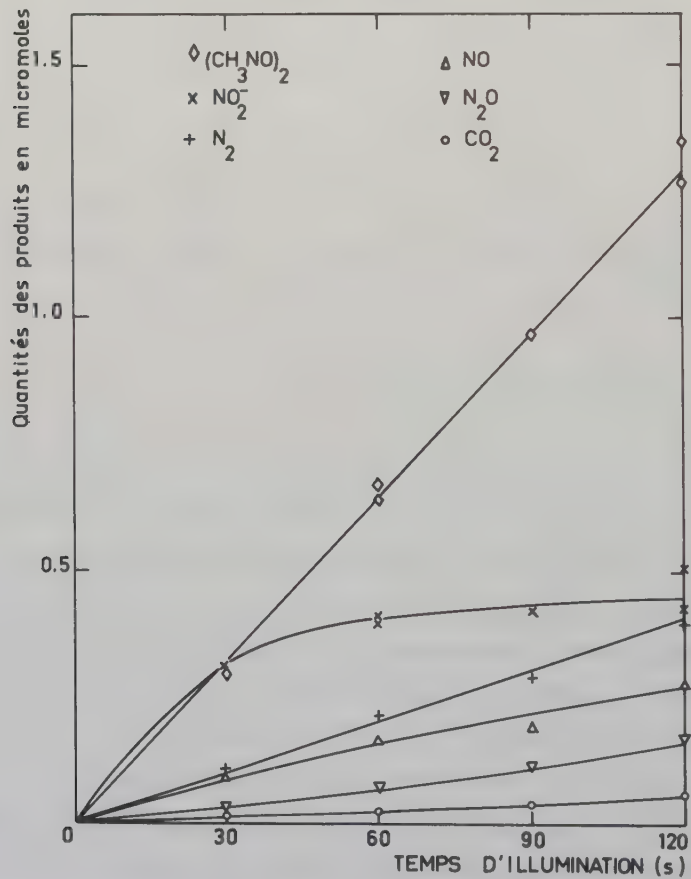


Figure 2 - Photolyse du nitrométhane liquide à 254 nm - formation des produits en fonction du temps d'illumination. Dosage effectué 5 mn après l'irradiation.

TABLEAU I.

Rendements quantiques des produits de photolyse du nitrométhane obtenus par différents chercheurs.

Produits	TRAN a)	CUNDALL b)	TRAN c)	PASZYC d)
	$\phi \times 10^2$	$\phi \times 10^2$	$\phi \times 10^2$	$\phi \times 10^2$
N ₂	0,57 $\pm$ 0,06	1,6	2,26 $\pm$ 0,22	-
NO	0,48 $\pm$ 0,05	1,2	Traces	8,0
N ₂ O	0,21 $\pm$ 0,02	0,85	1,05 $\pm$ 0,10	non recherché
CO ₂	0,11 $\pm$ 0,01	0,15	1,04 $\pm$ 0,10	0,27
(CH ₃ NO) ₂	1,85 $\pm$ 0,20	Traces	0,14 $\pm$ 0,02	non recherché
NO ₂ ⁻	2,20 $\pm$ 0,22	non recherché	0,99 $\pm$ 0,01	non recherché
CH ₃ ONO	14,5 $\pm$ 1,8	13,0	14,4 $\pm$ 1,8	non recherché
HCHO	3,4 $\pm$ 0,5	Traces	3,3 $\pm$ 0,5	21,0
CH ₄	0,10 $\pm$ 0,01	0,14	0,10 $\pm$ 0,01	0,03
CO	0,07 $\pm$ 0,01	0,08	0,07 $\pm$ 0,01	non recherché
H ₂	0,09 $\pm$ 0,01	0,25	0,08 $\pm$ 0,01	0,13
C ₂ H ₆	Traces	0,5	Traces	0,63
O ₂	Traces	Traces	Traces	0,46

a) Résultats de TRAN obtenus 5 mn après la fin de photolyse :

$$\lambda = 253,7 \text{ nm} \quad I = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ quanta} \cdot \text{mn}^{-1}$$

Doses employées allant de 1×10^{19} à 4×10^{19} quanta.

b) Résultats de CUNDALL obtenus pour 1/2 h d'illumination. En plus de cette série CUNDALL a donné deux autres séries de résultats pour 1 h et 2 h ; les valeurs diffèrent très peu sauf pour (CH₃NO)₂.

c) Résultats après post-effet de TRAN, obtenus 24 h après la fin d'irradiation. Les conditions expérimentales sont les mêmes que a).

d) Résultats de PASZYC obtenus après 4 h de photolyse. L'intensité et la longueur d'onde employées ne sont pas précisées par l'auteur.

b) Rendement avec post-effet.

Pour déterminer la durée du post-effet, nous avons photolysé le nitrométhane pendant 60 secondes et laissé les échantillons à l'abri de la lumière et à la température ambiante pendant des temps variables après la photolyse puis nous avons dosé le nitrosométhane dimère, $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, (Fig. 3). Nous remarquons ainsi que le post-effet est terminé au bout de 20 heures pour tous les produits (des mesures effectuées entre 24 h et 48 h n'ont montré aucune variation).

Après l'achèvement du post-effet, les produits, les plus importants sont : CH_3ONO , HCHO , N_2 , N_2O et CO_2 ; les concentrations de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, NO , NO_2^- ont diminué tandis que celles de N_2 , N_2O et CO_2 ont augmenté les quantités des autres produits : CH_4 , CO , H_2 , HCHO , CH_3ONO restant pratiquement inchangées.

Les quantités des produits qui subissent le post-effet, portées en fonction de la durée de photolyse, se trouvent sur les figures 2 (avant le post-effet) et 4 (après le post-effet) et les rendements obtenus à 24 h après l'irradiation sont portés au tableau I, colonne c).

Enfin il faut noter que la méthanol a été recherché, avant et après le post-effet, mais non trouvé.

V.3. DISCUSSION.

A) Comparaison des résultats des différents chercheurs.

Le tableau I (page 69) résume toutes les valeurs publiées des rendements quantiques provenant de la photolyse continue du nitrométhane en phase liquide. Les résultats obtenus par CUNDALL et ses collaborateurs [11] pour 30 minutes d'irradiation suivies des dosages effectués dans des temps non précisés, se trouvent dans la colonne b) ; les résultats de PASZYC [10], qui a irradié ses échantillons pendant 4 heures et dosé les produits après des intervalles de temps également non précisés, figurent dans la colonne d).

En comparant les différents résultats, on constate que les résultats de PASZYC sont très différents de ceux de CUNDALL et des nôtres et que chez lui beaucoup de produits n'ont pas été dosés.

D'une manière générale, nos résultats se trouvent en bon accord avec ceux de CUNDALL surtout pour le rendement quantique élevé du nitrite de méthyle, CH_3ONO , et les faibles valeurs du méthane et de l'oxyde de carbone.

Pour N_2 , N_2O et CO_2 , CUNDALL a trouvé des valeurs intermédiaires entre les nôtres. L'explication la plus probable de ces résultats est que ces produits sont formés lentement après l'irradiation et que CUNDALL a probablement attendu un temps assez long avant de les doser. D'autre part, il a employé une durée de photolyse relativement longue, ce qui pourrait contribuer aux différences observées.

Nous n'avons détecté que des traces de C_2H_6 , tandis que CUNDALL a trouvé un rendement relativement élevé, $\phi_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,005$. Or quand l'acétone est photolysé en solution

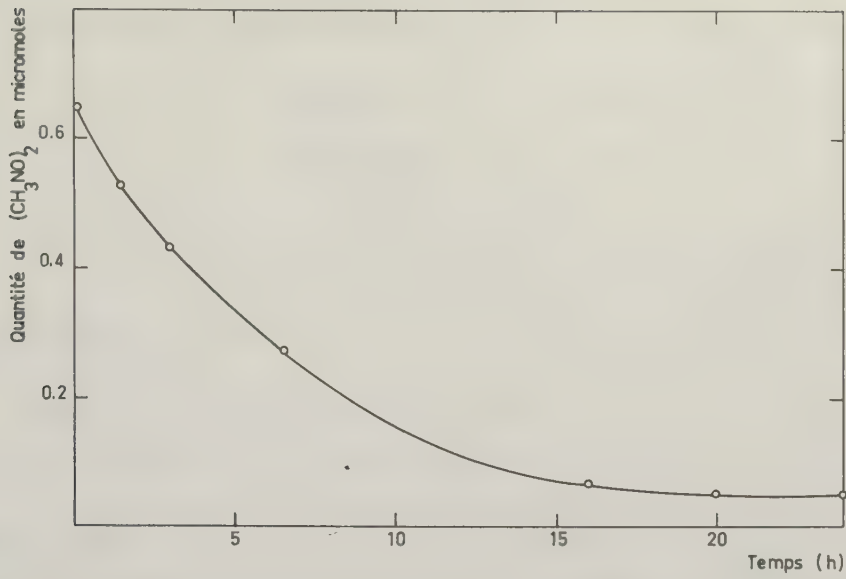


Figure 3 - Photolyse du nitrométhane liquide à 254 nm. Variation de la quantité de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ en fonction du temps après la fin de la photolyse.

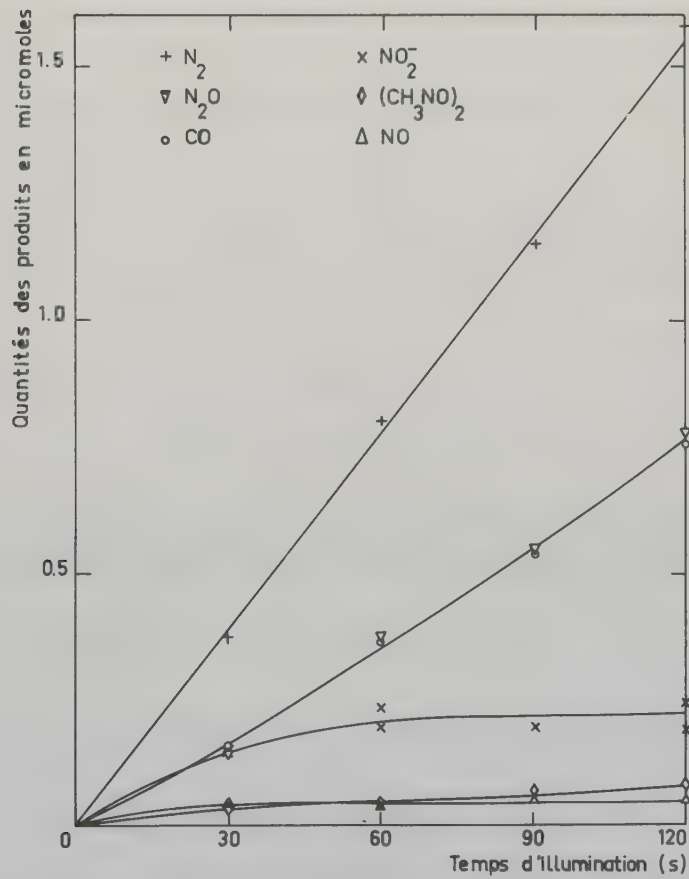


Figure 4 - Photolyse du nitrométhane liquide à 254 nm. Formation des produits en fonction du temps d'illumination. Dosage effectué 24 heures après l'irradiation.

aqueuse ($5 \cdot 10^{-2}$ M) [15] en présence de faibles concentrations de nitrométhane, nous avons constaté qu'une concentration de 10^{-2} M de CH_3NO_2 suffit pour capter entièrement les radicaux CH_3 et empêcher ainsi la réaction (6) :



Il semblerait donc que le nitrométhane de CUNDALL ait contenu une impureté susceptible d'être à l'origine d'une production d'éthane par photolyse.

D'autre part après 30 mn d'irradiation, CUNDALL a détecté des traces de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, mais après 1 h et 2 h de photolyse, les rendements quantiques de ce produit devenaient respectivement 0,018 et 0,021, tandis que notre valeur est toujours égale à 0,0185. Probablement existait-il dans le nitrométhane de CUNDALL, une impureté pouvant réagir avec le nitrosométhane ou avec son précurseur au début de la photolyse.

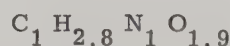
La différence entre les rendements de formaldéhyde est peut-être due aux particularités expérimentales des méthodes de dosage employées par CUNDALL et par nous mêmes. Nous en parlerons en détails dans le chapitre VI (Radiolyse du nitrométhane pur en phase liquide).

B) Bilan de masse.

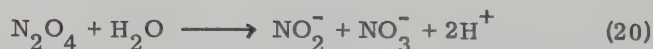
a) Les résultats sans post-effet du tableau I, colonne a), permettent de calculer les rendements quantiques globaux exprimés en atomes de carbone, hydrogène, azote et oxygène, constituant les produits finaux de la photolyse du nitrométhane :

$$\begin{aligned} \phi(\text{C}) &= 0,22 \pm 0,03 & ; & \quad \phi(\text{H}) = 0,62 \pm 0,07 \\ \phi(\text{N}) &= 0,22 \pm 0,03 & ; & \quad \phi(\text{O}) = 0,41 \pm 0,05, \end{aligned}$$

ce qui donne la formule suivante :



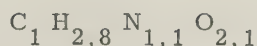
Cependant si l'on suppose que NO_2^- (dosé lors d'une extraction du nitrométhane photolysé par de l'eau) soit formé uniquement à partir de N_2O_4 suivant la réaction (20) :



les rendements quantiques globaux des atomes C, H, N et O deviennent :

$$\begin{aligned} \phi(\text{C}) &= 0,22 \pm 0,03 & ; & \quad \phi(\text{H}) = 0,62 \pm 0,07 \\ \phi(\text{N}) &= 0,24 \pm 0,03 & ; & \quad \phi(\text{O}) = 0,46 \pm 0,05 \end{aligned}$$

ce qui correspond à la formule :

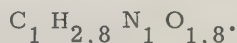


Par contre si l'on considère que N_2O_3 est le précurseur de NO_2^- , on trouve alors

$$\phi(C) = 0,22 \pm 0,03 \quad ; \quad \phi(H) = 0,62 \pm 0,07$$

$$\phi(N) = 0,22 \pm 0,03 \quad ; \quad \phi(O) = 0,40 \pm 0,05$$

et la formule globale sera :



Compte tenu des limites d'erreurs indiquées ci-dessus, cette formule correspond bien à CH_3NO_2 et à partir des rendements globaux des atomes C, H, N, O, nous pouvons déduire le rendement quantique de décomposition du nitrométhane :

$$\phi(-CH_3NO_2) = 0,22 \pm 0,03$$

b) Les rendements quantiques globaux en atomes C, H, N, O, calculés à partir des résultats après post-effet (Tableau I, colonne c)) ont comme valeurs :

$$\phi(C) = 0,19 \pm 0,02 \quad ; \quad \phi(H) = 0,51 \pm 0,05$$

$$\phi(N) = 0,22 \pm 0,03 \quad ; \quad \phi(O) = 0,38 \pm 0,04$$

En comparant aux résultats après post-effet, nous constatons que l'azote n'a pas changé, tandis que les rendements quantiques globaux des trois éléments C, H, O, ont diminué :

$$\Delta\phi(C) = 0,03 \pm 0,05 \quad ; \quad \Delta\phi(H) = 0,11 \pm 0,13$$

$$\Delta\phi(O) = 0,04 \pm 0,09$$

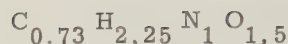
Mais il se peut qu'un ou plusieurs composés, riches en éléments C, H, O, formés pendant le post-effet n'aient pas été détectés et dosés quantitativement. Cependant, vu les marges d'erreur sur les éléments C, H, O, nous pouvons considérer que le bilan de masse, après le post-effet est équilibré.

c) Les résultats de CUNDALL (Tableau I, colonne b)) donnent les valeurs :

$$\phi(C) = 0,14 \quad ; \quad \phi(H) = 0,43$$

$$\phi(N) = 0,19 \quad ; \quad \phi(O) = 0,28$$

Si l'on considère qu'il ne manque pas d'azote, on constate un défaut en carbone, hydrogène et oxygène. En prenant l'indice 1 pour l'azote, la formule globale devient :



D'ailleurs, les rendements quantiques globaux des atomes C, H, N, O, obtenus par CUNDALL sont plus faibles que les nôtres. Ceci est probablement dû au fait que CUNDALL n'a trouvé le formaldéhyde qu'à l'état de traces. Quant au nitrosométhane dimère, il ne l'a détecté en quantité notable qu'au delà de 30 minutes de photolyse. Si l'on ajoute au résultat ci-dessus le rendement moyen de $(CH_3NO)_2$, [$\phi_{(CH_3NO)_2} = 0,0195$], que CUNDALL a observé après 1 h et 2 h d'irradiation et notre valeur de rendement de formaldéhyde, [$\phi_{(HCHO)} = 0,034$], les nouveaux rendements quantiques globaux en éléments C, H, N, O deviennent :

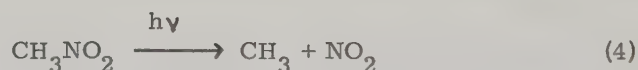
$$\phi(C) = 0,22 \quad ; \quad \phi(H) = 0,62$$

$$\phi(N) = 0,23 \quad ; \quad \phi(O) = 0,36$$

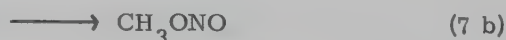
ce qui est en bon accord avec les nôtres.

C) Mécanismes de décomposition du nitrométhane et de formation de différents produits.

Lors de la photolyse éclair du nitrométhane en phase gazeuse, les radicaux CH_3 et NO_2 ont été observé immédiatement après l'éclair photolytique [7] [8]. BIELSKI et TIMMONS [16] au cours de la photolyse du nitrométhane pur à 77 K et CHACHATY et FORCHIONI [17] au cours de la photolyse de nitrométhane en matrice de perfluorocyclohexane à 77 K, ont trouvé par résonance paramagnétique électronique les spectres de ces mêmes radicaux. Enfin notre étude récente de la photolyse de nitrométhane en solution aqueuse [18] a conduit à la même conclusion, à savoir que l'acte primaire de la décomposition photolytique du nitrométhane est la réaction (4) :



Pour le nitrométhane pur, nous pensons que la réaction (4) reste valable car d'une part la liaison C-N est énergétiquement la plus faible de la molécule (son énergie est de l'ordre de 50 à 53 kcal/mole [6], [19], tandis que celles des autres liaisons varient de 80 à 100 kcal/mole), et d'autre part on trouve le nitrite de méthyle comme produit le plus abondant dans le nitrométhane liquide photolysé. Or selon PIMENTEL [5] ce corps n'est pas formé par une isomérisation du nitrométhane mais par la recombinaison des radicaux CH_3 et NO_2 , ce qui semble appuyer notre hypothèse.



Les réactions (7 a) et (7 b) sont bien connues en phase gazeuse et leurs constantes de vitesse ont été mesurées par PHILLIPS et SHAW [20] :

$$k_{7a} = 1,7 \cdot 10^9 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

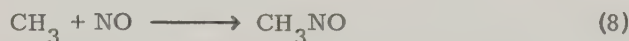
$$k_{7b} = 3,3 \cdot 10^9 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'énergie d'activation de ces deux réactions est presque nulle ce qui explique pourquoi le nitrite de méthyle, CH_3ONO , est formé avec un rendement quantique beaucoup plus élevé que les autres produits. D'ailleurs si l'on admet que le rapport des constantes de vitesse k_{7a}/k_{7b} reste le même dans le nitrométhane liquide, le rendement quantique du nitrométhane reformé par la réaction (7a) serait alors de l'ordre $\phi_{\text{CH}_3\text{NO}_2} \simeq 0,07$.

a) Réactions sans post-effet.

- Formation du nitrosométhane CH_3NO :

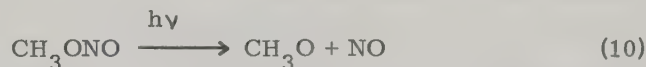
NAPIER et NORRISH [8] ont supposé que la présence de CH_3NO dans le nitrométhane photolysé est due à la recombinaison des radicaux CH_3 et NO



NO étant formé à partir de la réaction (9)



ou, dans le cas de la photolyse continue, par la réaction (10) [17]



Cependant NAPIER et NORRISH ont remarqué que les radicaux CH_3 ont disparu au bout de $34 \mu\text{s}$ tandis que CH_3NO n'est pas observé avant $169 \mu\text{s}$. De plus si NO provenait de la réaction (10) comme cela a été supposé, le rendement quantique de CH_3NO devrait être nul au début de la photolyse et devrait augmenter ensuite avec le temps d'irradiation. Or nos résultats indiquent que CH_3NO figure parmi les trois produits, les plus importants, formés dans la photolyse du nitrométhane et que son rendement quantique est constant et indépendant du temps d'irradiation, au moins entre 0 et 120 secondes. Suivant CUNDALL et ses collaborateurs [11], les rendements quantiques des produits formés dans le nitrométhane photolysé semblent indépendants de la vitesse d'agitation. Dans nos conditions expérimentales (temps de photolyse très court et dose faible), il est peu probable que le nitrite de méthyle soit décomposé à son tour pour donner une quantité aussi importante de CH_3NO , la concentration de CH_3ONO à la fin d'irradiation est de l'ordre de quelques 10^{-4} M ($\epsilon_{\text{CH}_3\text{ONO}} \simeq 200$ à $253,7 \text{ nm}$) tandis que celle du nitrométhane est de l'ordre de 17 moles de ($\epsilon_{\text{CH}_3\text{NO}_2} \simeq 10$ à la même longueur d'onde). De plus, dans le cas de la radiolyse de nitrométhane liquide à la température ambiante [11] [12] [21], CH_3NO

se trouve toujours parmi les produits formés les plus importants et pourtant la réaction (9) joue un rôle secondaire en phase condensée [5] et la réaction (10) n'existe pas.

Comme autre explication de la formation de CH_3NO , nous proposons le mécanisme suivant : les radicaux CH_3 échappés à la recombinaison avec NO_2 suivant les réactions (7 a) et (7 b) sont captés par le nitrométhane comme l'a montré notre précédente étude [15]



puis le radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$ se décompose ensuite pour donner le nitrosométhane suivant la réaction (12)



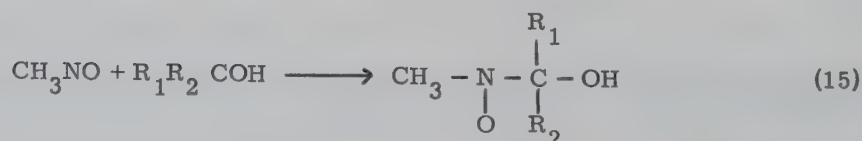
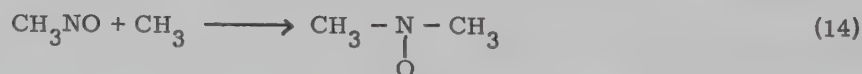
Le fait qu'on a trouvé le radical CH_3O au cours de la photolyse du nitrométhane en matrice perfluorocyclohexane à 77 K [17] vient appuyer notre hypothèse.

En ce qui concerne le mode de disparition du nitrosométhane, GOWENLOCK et TROTMAN [22] ont constaté que ce produit peut ou bien se dimériser en formant les dimères Cis et Trans ou bien s'isomériser pour donner le formaldoxime. Dans l'eau la réaction d'isomérisation est plus rapide que celle de dimérisation, tandis que dans les solvants non aqueux la dimérisation est le processus le plus important. Ces observations permettent de comprendre que nous ayons trouvé le nitrosométhane dimère dans le nitrométhane pur, mais non en solution aqueuse [18]. Cependant dans le but d'étayer davantage notre hypothèse concernant l'origine du nitrosométhane, nous avons photolysé des solutions de 0,4 M de CH_3NO_2 dans trois alcools (méthanol, éthanol et isopropanol) en employant les mêmes conditions expérimentales que dans le cas du nitrométhane pur et nous avons mesuré les quantités de cis $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ et de CH_4 , cinq minutes après l'irradiation. Les résultats sont portés aux figures 5 et 6.

La présence de quantités importantes de méthane semble montrer que dans l'alcool aussi, le nitrométhane est décomposé suivant la réaction (4), puis les radicaux méthyles formés sont captés d'une part par le nitrométhane suivant les réactions (11) et (12) et d'autre part par les alcools pour donner lieu à la formation de méthane.



La diminution de la vitesse de formation de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ et de CH_4 en fonction du temps de photolyse pourrait être due aux réactions entre CH_3NO et le radical méthyle ou les radicaux hydroxyalkyle, $\text{R}_1\text{R}_2\text{COH}$, en donnant les radicaux nitroxydes :



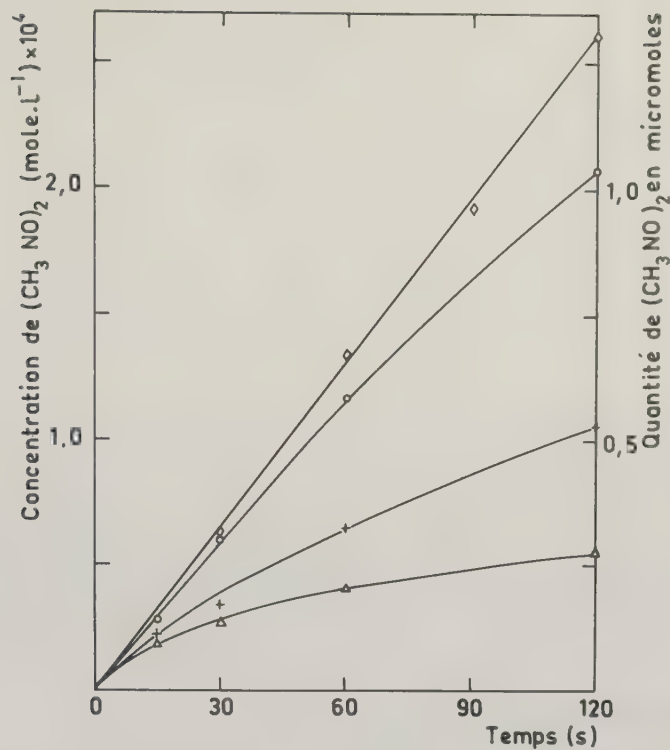


Figure 5 - Photolyse de 0,4 M de CH_3NO_2 dans les trois premiers alcools aliphatiques. Formation de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ en fonction du temps d'illumination. Dosage immédiat, ◇ dans le nitrométhane pur ; et 0,4 M de CH_3NO_2 dans : l'isopropanol (O), l'éthanol (+), le méthanol (Δ).

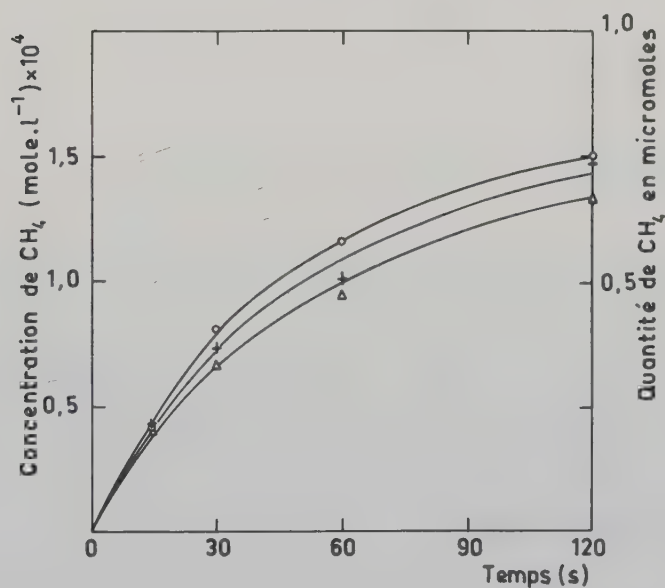
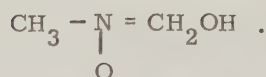


Figure 6 - Photolyse de 0,4 M de CH_3NO_2 dans les trois premiers alcools aliphatiques. Formation de méthane en fonction du temps d'illumination : 0,4 M de CH_3NO_2 dans : l'isopropanol (O), l'éthanol (+), le méthanol (Δ).

BAXENDALE et A.A. KHAN [23] ont étudié la réaction de p.nitrosodiméthylaniline avec les différents radicaux hydroxyalkyle CH_2OH , CH_3CHOH , et $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ et ont montré que leurs constantes de vitesse sont très élevées, de l'ordre de quelques $10^9 \cdot \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. D'ailleurs, au cours de la photolyse du nitrométhane en milieu alcoolique, CHACHATY et FORCHIONI [24] ont trouvé les radicaux nitroxydes



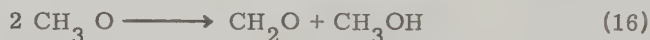
mais non le radical



Il est probable que ce dernier est moins stable que les deux premiers à cause de son encombrement moins important.

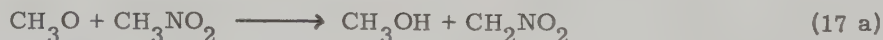
- Formation du formaldéhyde :

Le radical CH_3O , produit par photolyse dans le nitrométhane pur suivant la réaction (12), peut disparaître, soit par réaction avec un autre radical CH_3O [25]



$$(\Delta H = - 75 \text{ kcal/mole}) [20]$$

soit par réaction avec le nitrométhane



Cependant, vu l'efficacité du nitrométhane comme capteur des radicaux et sa concentration élevée (≈ 17 moles), la réaction (16) sera fortement défavorisée. De plus l'absence du méthanol dans le nitrométhane photolysé permet d'écarter les réactions (16) et (17 a).

- Formation du méthane :

En plus de la capture du radical méthyle par le nitrométhane pour donner éventuellement le nitrométhane et le formaldéhyde, le faible rendement de méthane suggère que le

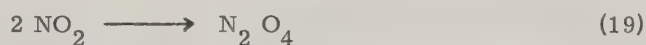
radical CH_3 puisse arracher un atome d'hydrogène au nitrométhane dans certaines conditions (voir les propriétés chimiques du nitrométhane, chapitre I)



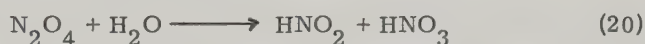
néanmoins en phase liquide et à la température ambiante, cette réaction est d'une importance très limitée.

- Formation de NO_2^- :

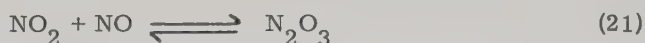
Le fait d'avoir trouvé par extraction en milieu aqueux un rendement relativement important d'ions NO_2^- semble dire que la photolyse forme des oxydes d'azote tels que NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 ou de l'acide nitreux. CUNDALL et ses collaborateurs [11] ont remarqué que NO_2 à une concentration de 10^{-2} M et à 70 °C réagit très lentement avec le nitrométhane pour donner des quantités très faibles de N_2 , NO , CO , N_2O , CO_2 . Donc après sa formation par effet direct suivant la réaction (4), on peut supposer que NO_2 se dimérise suivant la réaction (19)



puis, par une extraction avec de l'eau, on a la réaction :



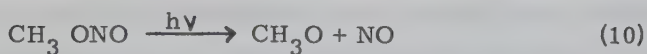
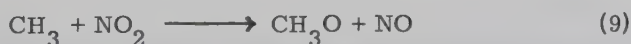
D'autre part la présence de NO_2 et NO dans le nitrométhane photolysé peut amener à la formation de N_2O_3 puis, par extraction dans l'eau, à la formation d'acide nitreux

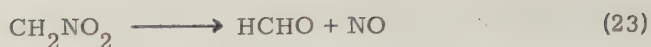


Le rendement en ion nitrite, NO_2^- , représenterait donc le produit d'hydrolyse d'un mélange de N_2O_4 et de N_2O_3 de composition inconnue.

- Formation du bioxyde d'azote :

En ce qui concerne la formation de NO , quatre processus peuvent jouer un rôle :





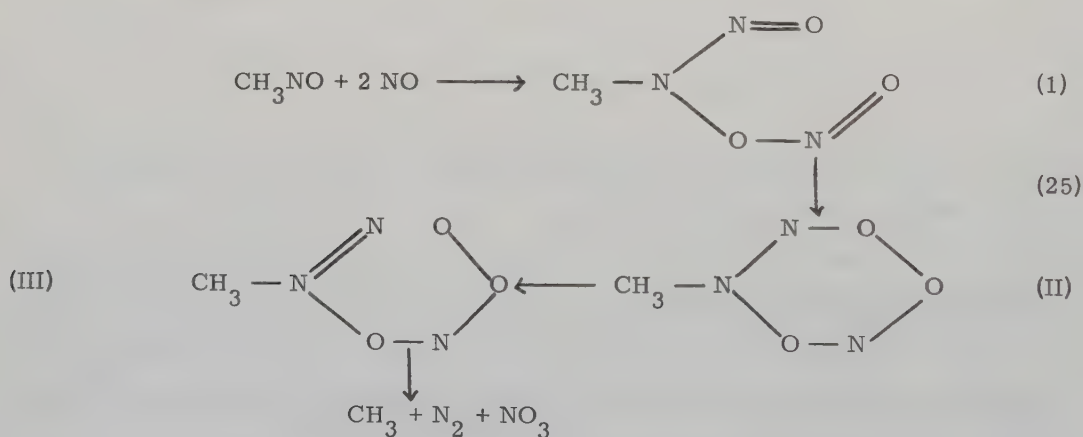
Les réactions (9) et (10) dont nous avons parlé précédemment n'ont qu'une importance secondaire. Quant à la réaction (23), elle a été invoquée par COTRELL et ses collaborateurs [6] [26] pour expliquer la formation de formaldéhyde et de NO dans la pyrolyse du nitrométhane. Cependant, dans nos conditions expérimentales, par suite du faible rendement de méthane d'une part et l'absence du méthanol (réaction 17 a), d'autre part, donc d'un faible rendement du radical CH_2NO_2 , la réaction (23) jouerait, elle aussi, un rôle négligeable.

Dans une étude des réactions entre les radicaux CH_3 et CH_3O avec les oxydes d'azote NO_2 et NO , PHILLIPS et SHAW [20] ont constaté expérimentalement que la réaction (24) s'effectuait presque quantitativement ; plus tard, NAPIER et NORRISH [8] ont observé une diminution simultanée de CH_3NO et NO_2 quelque temps après l'éclair photolytique ; et confirmé ainsi l'existence de la réaction (24) citée par les deux premiers auteurs, il nous semble donc que dans notre système la réaction (24) soit la source principale de NO.

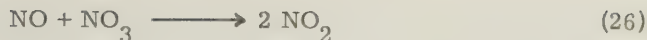
b) Réactions du post-effet.

- Formation de l'azote :

La présence de CH_3NO et de NO et leur disparition après la fin de l'irradiation peuvent expliquer la formation de l'azote pendant le post-effet. BROWN [27] a mis en évidence la réaction par laquelle NO disparaît en donnant lieu à la formation d'azote par l'intermédiaire du nitrosométhane. Il a été établi par CHRISTIE [28] que cette réaction est de deuxième ordre en NO et JOHNSTON [29] a proposé comme intermédiaire dans la réaction un cycle de 6 atomes.



La constante de vitesse globale de cette réaction est $k_{25} = 50 \pm 5 \cdot 10^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en phase gazeuse, et c'est le passage de (I) à (III) par l'intermédiaire de (II) qui est considéré comme l'étape lente de la réaction (25). Le radical asymétrique, NO_3 , peut disparaître par réaction avec NO :



il est également possible qu'une partie des radicaux CH_3 et NO_3 provenant de la réaction (25) se recombinent dans les cages pour former le nitrate de méthyle



mais ce point reste à vérifier. De toute façon la formation de nitrate de méthyle par la réaction (17) implique une étape intermédiaire d'isomérisation.

- Formation de N_2O et de CO_2 :

Nous avons en ce moment très peu de renseignements en ce qui concerne le mécanisme de formation de N_2O et de CO_2 dans le nitrométhane liquide photolysé. Cependant nos résultats expérimentaux montrent que les rendements de CO_2 et de N_2O , négligeables 5 minutes après la fin d'irradiation, deviennent importants après 20 heures et possèdent alors les mêmes valeurs.

$$\phi_{\text{CO}_2} = (1,04 \pm 0,10) 10^{-2}$$

$$\phi_{\text{N}_2\text{O}} = (1,05 \pm 0,10) 10^{-2}$$

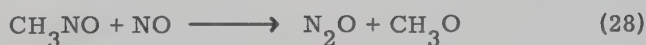
D'autre part la somme des rendements d'azote et de N_2O (ou bien de CO_2) après le post-effet est à peu près égale au rendement de nitrosométhane (monomère) trouvé immédiatement après la fin d'irradiation :

$$\phi_{\text{N}_2} + \phi_{\text{N}_2\text{O}} = [(2,26 + 1,05) \pm (0,3 + 0,10)] 10^{-2} = (3,31 \pm 0,40) 10^{-2}$$

$$\phi_{\text{CH}_3\text{NO}} = 2 \phi_{(\text{CH}_3\text{NO})_2} = (3,7 \pm 0,4) 10^{-2}$$

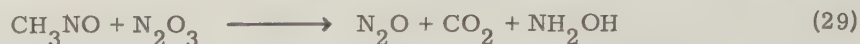
Les mêmes phénomènes ont été observés lors de la radiolyse du nitrométhane liquide (voir la partie de résultat du chapitre VI). Ces constatations semblent indiquer que, comme dans le cas de N_2 , le précurseur de N_2O et CO_2 est encore le nitrosométhane.

La réaction (28) proposée par JOHNSTON [29]



pourrait expliquer la formation de N_2O mais non celle de CO_2 . D'ailleurs l'absence de méthanol parmi les produits finaux et d'un post-effet relatif à la formation de formaldéhyde exclut cette réaction de nos considérations. Pour essayer d'éclaircir cette question, nous avons dissous le résidu solide de nitrosométhane dans 5 ml de nitrométhane pur et introduit un excès de N_2O_3 ,

puis 24 heures après, nous avons vu apparaître des quantités de N_2O et CO_2 semblables à celles recueillies après le post-effet. Pour ces raisons nous proposons la réaction suivante qui permet d'expliquer la formation en quantités égales de CO_2 et de N_2O :



V.4. CONCLUSION.

A partir des résultats obtenus lors de la photolyse du nitrométhane en phase liquide, on peut tirer les conclusions suivantes :

De 22° C à 50 °C, aucune influence de la température sur les rendements de produits n'a été observée.

Les produits : N_2 , CO_2 et N_2O , dont les précurseurs sont le nitrosométhane et le bioxyde d'azote sont formés par des réactions lentes dans les 20 heures qui suivent l'illumination.

Le bilan de masse basé sur les quantités de produits finaux est bien équilibré et permet de calculer le rendement quantique de décomposition photolytique du nitrométhane

$$\phi (-CH_3NO_2) = 0,22 \pm 0,03$$

Les études de la photolyse du nitrométhane pur ou dilué dans les alcools (méthanol, éthanol et isopropanol) permettent de conclure que le radical $CH_3NO_2CH_3$, formé par la capture du radical méthyle par le nitrométhane, se décompose pour donner lieu à la formation du nitrosométhane et le radical CH_3O . Ce dernier cède un atome d'hydrogène au nitrométhane en donnant le formaldéhyde. Quant au nitrosométhane, il peut capter, en milieu alcoolique, les radicaux méthyles ou les radicaux hydroxyalkyles pour former les radicaux nitroxydes de formule générale $R - \underset{\underset{O}{|}}{N} - R'$ ($R' = CH_3$ ou R_1R_2COH).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V.

- [1] HIRSCHLAFF E., NORRISH R.G.W.
J. chem. Soc., 1936, 1580

- [2] THOMPSON H.W., PURKIS C.H.
Trans. Faraday Soc., 1936, 32, 1466

- [3] DALBY F.W.
Can. J. Phys., 1958, 36, 1336

- [4] BROWN H.W., PIMENTEL G.C.
J. chem. Phys., 1958, 29, 883

- [5] PIMENTEL G.C., ROLLEFSON G.
1959. Pub. n° 59-266. United States Air Force office for Sc. Res.
(et dans le livre de A.M. BASS et H.P. BROIDA "Formation and Trapping of
free Radicals" Academic Press, New York, 1960, p. 96)

- [6] COTTRELL T.L., GRAHAM T.E., REID T.J.
Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 584

- [7] Mc GARVEY J.J., Mc GRATH W.D.
Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 2196

- [8] NAPIER I.M., NORRISH R.G.W.
Proc. Roy. Soc., 1967, A 299, 317

- [9] REBBERT R.E., SLAGG N.
Bull. Soc. Chim. Belg., 1962, 71, 709

- [10] PASZYC S.
Photochem. Photobiol., 1965, 4, 841
- [11] CUNDALL R.B., LOCKE A.W., STREET G.C.
dans le livre "The chem of ionisat and excitat" Proceed of a conf. 21-23 Sept.
1966, University of Newcastle upon Type p. 131
- [12] TRAN-DINH-SON
Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences Paris, Déc. 1967
- [13] SHINN M.B.
Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 13, 1941, 33
- [14] RIDER B.F., MELLON M.G.
Ind. Eng. Chem. anal., Ed. 18, 1946, 96
- [15] TRAN-DINH-SON, SUTTON J.
J. phys. Chem. 1971, 75, 851
- [16] BIELSKI B.H.J., TIMMONS R.B.
J. phys. Chem., 1964, 68, 347
- [17] CHACHATY C., FORCHIONI A.
C.R. Acad. Sc. Paris, 1969, 268, 300
- [18] TRAN-DINH-SON, BARAT F., SUTTON J.
(à paraître) (voir chapitre IV)
- [19] TAYLOR A., VESSELOVSKY V.V.
J. phys. Chem., 1935, 39, 1095
- [20] PHILLIPS L., SHAW R.
Tenth symposium on combustion, 1965, 453
- [21] COREY J.L., FIRESTONE R.F. à
J. phys. Chem., 1970, 74, 1425
- [22] GOWENLOCK B.G., TROTMAN J.
J. chem. Soc., 1955, 4190
- [23] BAXENDALE J.H., KHAN A.A.
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1969, 1, 11

- [24] CHACHATY C., FORCHIONI A.
J. Chim. phys., 1968, 65, 1649

- [25] PHILLIPS L.
J. chem. Soc., 1961, 3082

- [26] COTTRELL T.L., REID T.J.
J. chem. Phys., 1950, 18, 1306

- [27] BROWN J.F.
J. Am. chem. Soc., 1957, 79, 2480

- [28] CHRISTIE M.I.
Proc. Roy. Soc., 1958, A 244, 411

- [29] JOHNSTONE J., KEIKLEIN J.
J. phys. Chem., 1960, 70, 3088.

- [30] TRAN-DINH-SON, SUTTON J.
A paraître dans Int. J. Radiat. Phys. Chem.

CHAPITRE VI

RADIOLYSE DU NITROMETHANE PUR EN PHASE LIQUIDE.

Les précédentes études de la photolyse du nitrométhane pur ou dilué dans les différents solvants (eau, alcool) nous ont fourni de nombreux renseignements, particulièrement en ce qui concerne le comportement chimique des radicaux CH_3 et NO_2 vis-à-vis du nitrométhane et des autres produits formés, et les mécanismes de formation et de disparition de ces derniers.

En photolyse, avec l'énergie correspondant à la longueur d'onde 253,7 nm, le nitrométhane ne se décompose que par excitation suivant les processus radicalaires ; son potentiel d'ionisation (11,34 eV) étant beaucoup plus élevé que l'énergie photolytique mise en jeu (≈ 5 eV). Par contre en radiolyse (avec les rayonnements γ du cobalt 60) on doit envisager en même temps des phénomènes d'excitation et d'ionisation et on risque d'avoir des mécanismes réactionnels beaucoup plus compliqués. Grâce aux renseignements tirés de la photolyse, nous espérons, en comparant les résultats obtenus par radiolyse et par photolyse, distinguer les produits ou les fractions de produits provenant des processus autres que le processus radicalaire. De cette manière nous comprendrions mieux les mécanismes de décomposition radiolytique du nitrométhane ainsi que les mécanismes de formation des produits finaux.

La radiolyse du nitrométhane pur en phase liquide a été étudiée seulement depuis cinq ans (1965) par quelques chercheurs et reste encore mal connue.

PASZYC (1965) [1], COREY (1965) [2] et CUNDALL et ses collaborateurs [3] (1966) ont donné trois séries de résultats très différents entre eux : PASZYC n'a pas trouvé de produits tels que N_2O , CO , CH_3ONO et $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ mais a obtenu un rendement élevé en NO_2 , H_2 et en hydrocarbures C_2H_6 , C_3H_8 et C_4H_{10} . COREY a trouvé des rendements de produits en général plus faibles que ceux de CUNDALL et ses collaborateurs sauf pour le formaldéhyde. Ces deux auteurs n'ont pas trouvé de produits tels que NO_2 , C_3H_8 et C_4H_{10} observés par PASZYC. Ces différences sont peut-être dues aux conditions expérimentales (intensité, dose d'irradiation : voir page 94), aux méthodes d'analyse et surtout à la pureté du nitrométhane employé. L'expérience nous a montré que des simples distillations sous vide (et même en ne retenant qu'un tiers de la quantité initiale de produit ne permettaient pas d'éliminer toutes les impuretés. L'expérience montre également que les résultats obtenus avec le produit purifié sur colonne à bande tournante étaient très différents de ceux obtenus avec le produit purifié par une simple distillation sous vide (voir le tableau I page 93). Selon COREY, après purification, son produit contenait encore des impuretés telles que : eau, acétonitrile, propionitrile, acétone, nitroéthane et 2-nitro-

propane dont les concentrations varient de 4.10^{-3} M à quelques 10^{-5} M, alors que le produit de CUNDALL contient de l'acétonitrile, de l'acétone à une concentration de l'ordre de 10^{-3} M et probablement de l'eau³⁾. Ces impuretés peuvent par conséquent jouer le rôle de capteur de radicaux et intervenir dans les réactions de post-effet qui sont relativement lentes (environ 20 heures).

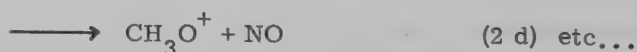
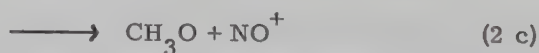
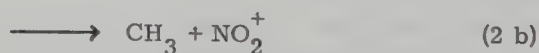
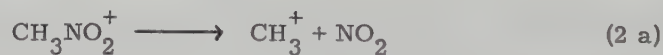
PASZYC ne mentionne pas de post-effet. COREY a remarqué son existence, mais pour le rendre négligeable, il a dosé les produits immédiatement après l'irradiation. CUNDALL et ses collaborateurs, pour étudier davantage cet effet, ont irradié le nitrométhane pendant un temps court de l'ordre d'une minute grâce à un accélérateur linéaire dont l'intensité est de l'ordre de 5.10^6 rad.mn⁻¹ et dosé les produits soit immédiatement (il faut compter bien entendu le temps nécessaire au réchauffement des échantillons de - 196 °C, température à laquelle les échantillons ont été conservés avant l'analyse, à la température ambiante), soit 1 heure, 2 heures 30 et 5 heures après l'irradiation. Or suivant nos résultats (voir le chapitre V), le post-effet n'est achevé qu'à moitié au bout de cinq heures, et il faut 20 heures pour arriver à un état de composition constante des produits. De plus le refroidissement à - 196 °C et le réchauffement à la température ambiante peuvent favoriser certaines réactions et en défavoriser par conséquent d'autres. D'ailleurs CUNDALL et ses collaborateurs d'une part et COREY d'autre part, ont irradié le nitrométhane dans des tubes scellés ayant un volume vide plus grand que celui occupé par le liquide irradié ; il est donc probable que le post-effet soit différent pour nous qui employons des ampoules remplies entièrement du produit à irradier (nitrométhane) pour éviter un dégazage possible en cours d'irradiation et pendant le post-effet. Nous en parlerons plus en détails dans la partie "Discussion".

En ce qui concerne le mécanisme de décomposition, PASZYC a proposé sommairement comme premier acte de décomposition du nitrométhane par radiolyse, la réaction (1)



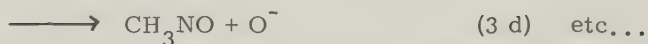
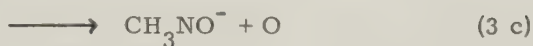
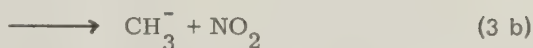
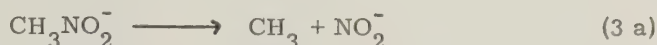
ces radicaux réagissant entre eux ou avec le nitrométhane pour donner les produits de radiolyse.

Contrairement à PASZYC, CUNDALL a suggéré des réactions ioniques semblables à celles observées dans le spectrographe de masse. Pour l'ion CH_3NO_2^+ , il a proposé les réactions suivantes :



3) Nous remercions le Dr CUNDALL et ses collaborateurs d'avoir bien voulu nous donner un échantillon de leur produit.

et d'autres réactions possibles de l'ion négatif formé par la capture d'un électron par le nitrométhane



Cependant ni l'un ni l'autre de ces deux auteurs n'a indiqué comment ces radicaux et ions disparaissent pour donner naissance aux produits formés dans le nitrométhane irradié.

COREY est le premier auteur à avoir invoqué les deux processus radicalaires et ioniques pour expliquer les résultats. On verra que nous ne sommes pas d'accord dans la plupart des cas, avec les hypothèses qu'il a proposées.

Dans ce travail, afin de distinguer les produits primaires des produits secondaires et d'obtenir les valeurs de rendement initial des produits formés, nous avons employé les doses les plus faibles possibles, compatibles avec la sensibilité des méthodes analytiques. Le temps d'irradiation est relativement court (de 5 mn à 60 mn) par rapport au post-effet (environ 20 heures). Les produits sont dosés 5 mn et 25 heures après des irradiations faites dans les mêmes conditions d'intensité de dose et de température. Enfin, nous avons employé dans certains cas des capteurs de radicaux pour éclaircir les mécanismes de formation de quelques produits formés dans le nitrométhane irradié.

VI.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

a) Le nitrométhane purifié suivant la méthode indiquée dans le chapitre II, a été dégazé et introduit dans des ampoules de pyrex de 5 ml de volume terminées par un tube capillaire (60 mm de long et 1 mm de diamètre intérieur) et fermées par des bouchons rodés remplis de nitrométhane dégazé. Les produits formés au cours de la radiolyse restent dissous dans le nitrométhane. Les échantillons sont analysés 5 mn après l'irradiation ou bien laissés à la température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 24 heures avant l'analyse. Nous avons vérifié que la diffusion de l'air à travers le bouchon rodé et le tube capillaire vers l'intérieur de l'ampoule ou la diffusion des gaz formés par irradiation vers l'extérieur étaient négligeables même au bout de 48 heures.

b) Nous avons employé une source de cobalt 60 dont l'activité est actuellement d'environ 250 curies. Cette source se trouve à l'intérieur d'un tube en acier inoxydable et peut monter ou descendre au moyen d'un dispositif commandé par l'air comprimé. Les ampoules à

irradier sont placées dans les trous d'un plateau tournant ayant le tube source comme axe de rotation. Ce dispositif a pour but de soumettre les ampoules équidistantes de la source aux mêmes variations (évidemment très faibles) de l'intensité de rayonnement.

c) La dosimétrie a été effectuée par le dosimètre de FRICKE modifié ensuite par ALLEN [4]. C'est une solution aérée de 10^{-3} M de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ et de NaCl dans 0,8 N H_2SO_4 . Le rôle de NaCl est déviter une réaction entre les impuretés organiques et les radicaux OH [5]. L'oxydation de l'ion Fe^{2+} en Fe^{3+} est mesurée par spectrométrie d'absorption à la longueur d'onde 304 nm, le coefficient d'extinction de l'ion ferrique est $2200 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C ; cette valeur diminue de 0,7 % pour chaque degré d'augmentation de température. La valeur admise pour le rendement d'oxydation est $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,5 \pm 0,1$ ions par 100 eV d'énergie absorbée.

L'intensité établie le 1.8.1968 était $1,3 \times 10^{19} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{h}$. Cette valeur a été corrigée ensuite en fonction de la décroissance de l'activité du cobalt 60. Pour un produit quelconque, on admet que la dose absorbée par celui-ci est proportionnelle au nombre d'électrons par unité de volume, c'est-à-dire à sa densité électronique. Dans le cas du nitrométhane, la dose absorbée est plus grande que dans l'eau, le rapport étant de 1,09.

VI.2. RESULTATS.

Le nitrométhane dégazé a été irradié à la température ambiante et à l'abri de la lumière pendant des temps variables allant de 5 minutes à 1 heure. Les doses employées varient donc de 10^{18} eV/cm^3 à $1,3 \cdot 10^{19} \text{ eV/cm}^3$. Pour diminuer l'influence du post-effet, les ampoules ont été irradiées l'une après l'autre.

a) Rendements sans post-effet.

Les échantillons ont été analysés 5 minutes après l'irradiation. Les produits les plus abondants sont HCHO , CH_3ONO et $(\text{CH}_3\text{NO})_2$. D'une manière générale les quantités de produits formés sont proportionnelles au temps d'irradiation (figure 1 et figure 2) ; à l'exception de NO dont la vitesse de formation reste linéaire jusqu'à 10 mn puis atteint un palier après 20 mn d'irradiation (ceci correspond à une dose de l'ordre de $4,3 \cdot 10^{18} \text{ eV/cm}^3$) (figure 2). Les rendements radiolytiques des différents produits, exprimés en molécules par 100 eV, sont mentionnés au tableau I, colonne a).

b) Rendements après post-effet.

24 heures après l'irradiation, les quantités de N_2 , CO_2 et N_2O ont augmenté, tandis que $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ et NO ont disparu quasi-complètement, les quantités des autres produits restent pratiquement inchangées. Les résultats obtenus après le post-effet sont rassemblés au tableau I, colonne b). Les produits dont la quantité varie après irradiation font l'objet des figures 2 et 3.

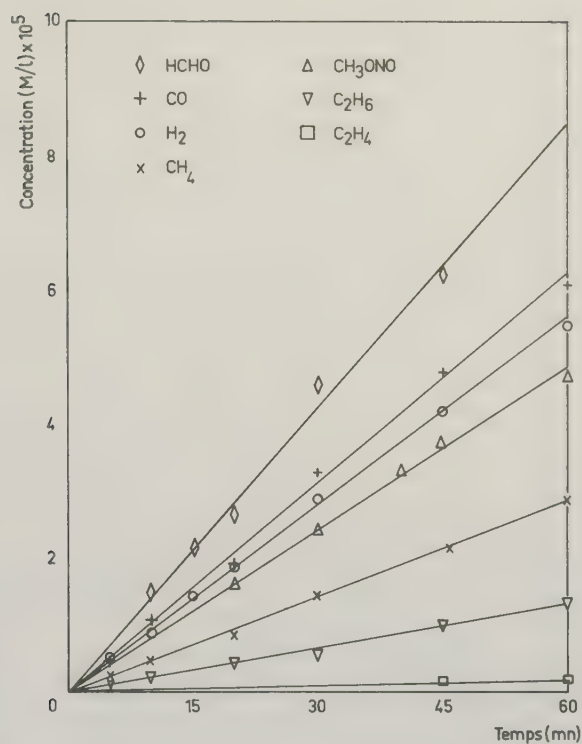


Figure 1 - Radiolyse γ de nitrométhane liquide. Formation des produits en fonction du temps d'irradiation.

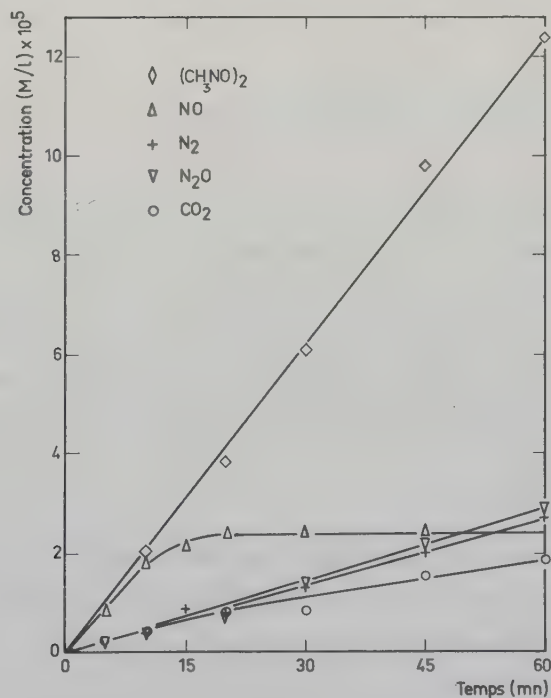


Figure 2 - Radiolyse γ du nitrométhane liquide. Formation de produits en fonction du temps d'irradiation. Dosage effectué 5 mn après la fin de la radiolyse.

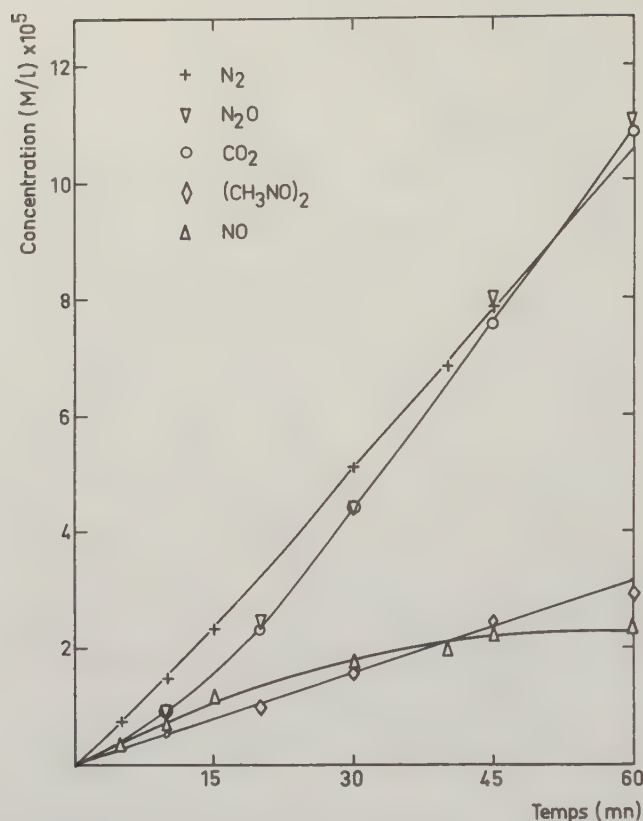


Figure 3 - Radiolyse γ du nitrométhane liquide. Formation des produits en fonction du temps d'irradiation. Dosage effectué 24 heures après la fin de la radiolyse.

VI.3. DISCUSSION.

A) Comparaison des résultats des différents chercheurs.

Le tableau I résume toutes les valeurs publiées de rendements des produits de la radiolyse du nitrométhane liquide à la température ambiante.

- Les colonnes a) et b) présentent nos résultats, respectivement sans et avec post-effet, obtenus avec le nitrométhane purifié par la colonne à bande tournante.

$I = 1,3 \cdot 10^{19}$ eV/cm³.h, le temps d'irradiation étant relativement court (de 5 mn à 60 mn) par rapport au post-effet (≈ 20 h).

- Les colonnes c) et d) rapportent nos anciens résultats sans et avec post-effet obtenus avec le nitrométhane purifié par une simple distillation sous vide (il reste encore de l'acétone, de l'acrylonitrile, de l'acétonitrile comme impuretés). $I = 3,8 \cdot 10^{18}$ eV/cm³.h. Temps d'irradiation allant de 1 h à 5 h.

TABEAU I

Rendements	TRAN				CUNDALL et al.			COREY	PASZYC
	Nitrométhane purifié		Nitrométhane non purifié		de ⁶⁰ Co avec l'accél.				
	a) sans P.E. *	b) après P.E. *	c) sans P.E. *	d) après P.E. *	e)	f) sans P.E. *	g) 5 h après irradiat.	h)	i)
HCHO	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,3	-	-	0,30 ± 0,04	0,20	-	2,0	1,77
CH ₃ ONO	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,70 ± 0,10	-	1,24 ± 0,14	1,46	1,55	1,1	-
(CH ₃ NO) ₂	0,51 ± 0,05	0,12 ± 0,02	0,31 ± 0,03	-	0,30 ± 0,03	0,52	0,22	0,53	-
H ₂	0,25 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,22 ± 0,04	0,22	0,24	0,17	0,69
CO	0,27 ± 0,03	0,27 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,35 ± 0,10	0,31	0,27	0,18	-
NO	0,46 ± 0,05	0,19 ± 0,02	0,43 ± 0,08	trace	0,25 ± 0,12	0,35	0,44	0,09	2,18
N ₂	0,12 ± 0,02	0,46 ± 0,05	0,35 ± 0,04	0,70 ± 0,07	0,84 ± 0,13	0,14	0,60	0,20	0,47
CO ₂	0,08 ± 0,01	0,47 ± 0,05	0,02 ± 0,01	-	0,67 ± 0,11	trace	0,18	0,16	0,33
N ₂ O	0,09 ± 0,01	0,47 ± 0,05	0,24 ± 0,04	0,45 ± 0,08	0,62 ± 0,12	0,28	0,28	0,02	-
CH ₄	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0,06	0,08	0,07	0,06
C ₂ H ₆	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,06	0,09	0,06	0,06	0,45
C ₂ H ₄	0,008 ± 0,002	0,008 ± 0,002	-	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24
nC ₄ H ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	0,006

*) P.E. = post-effet.

- La colonne e) résume les valeurs moyennes des rendements obtenus par CUNDALL et ses collaborateurs. En effet, ces auteurs ont donné une série de valeurs de rendement de différents produits en fonction de la dose sans qu'un effet de dose sensible puisse être détecté. $I = 1,76 \cdot 10^5 \text{ rad.h}^{-1}$ (soit $\approx 10^{20} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{h}$) ; les doses allant de 1,76 rad à $8,8 \cdot 10^6 \text{ rad}$ (il en résulte de 10 h à 50 h d'irradiation !).

- Les valeurs mentionnées dans les colonnes f) et g) sont les rendements sans et avec post-effet (après 5 h) obtenus par CUNDALL et coll. grâce à un accélérateur linéaire. Les échantillons étant irradiés pendant 1 minute environ avec une dose de l'ordre de $5 \cdot 10^6 \text{ rad}$ (soit $\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ eV/cm}^3$).

- La colonne h) rapporte les résultats de COREY. $I = 5,8 \cdot 10^{18} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{h}$. Doses employées allant de $5 \cdot 10^{19} \text{ eV/cm}^3$ à $3,3 \cdot 10^{20} \text{ eV/cm}^3$ (soit environ de 10 h à 60 h d'irradiation).

- Les résultats de PASZYC sont rassemblés dans la colonne i). $I = 2 \cdot 10^{19} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{h}$ avec 42 heures d'irradiation, dose employée = $8,4 \cdot 10^{20} \text{ eV/cm}^3$.

On constate donc que les temps d'irradiation employés par ces différents chercheurs sont en général longs par rapport au post-effet et les doses employées sont de 10 à 100 fois plus élevées que les nôtres.

D'une manière générale, nos résultats se trouvent en bon accord avec ceux de CUNDALL. La différence la plus importante se rapporte au rendement en formaldéhyde : CUNDALL a trouvé une valeur très faible [$G(\text{HCHO}) = 0,30$], tandis que la nôtre, plus élevée [$G(\text{HCHO}) = 1,8$], est en bon accord avec celle de COREY et de PASZYC. Cela est peut-être dû à la différence des méthodes employées pour doser ce produit. En effet CUNDALL et coll. ont dosé le formaldéhyde dans le nitrométhane après avoir extrait les gaz par distillation sous vide. Selon eux, il restait encore comme résidu une certaine quantité de formaldéhyde sous forme de polymère solide avec un rendement $G(\text{HCHO})_n \simeq 0,21$ et il nous semble probable qu'une part importante du formaldéhyde soit perdue sous forme gazeuse au cours de la distillation.

Les résultats de COREY sont en bon accord avec les nôtres en ce qui concerne les valeurs de rendement de HCHO , CH_3ONO , $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, CH_4 et C_2H_6 . Par contre les résultats de PASZYC diffèrent des autres en ce qui concerne les rendements élevés en NO , H_2 , C_2H_6 , la présence de propane avec un rendement relativement important $G(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,24$, et une faible quantité de butane.

Cependant tous les chercheurs semblent être d'accord sur les valeurs de rendement de méthane, de nitrite de méthyle, d'éthane (sauf PASZYC) de formaldéhyde (sauf CUNDALL) et sur les valeurs de rendement de $\text{cis}(\text{CH}_3\text{NO})_2$ en l'absence de post-effet. Les valeurs moyennes des rendements de ces produits sont alors :

$$G (\text{HCHO})_m = 1,8 \pm 0,3$$

$$G (\text{CH}_3\text{ONO})_m = 1,2 \pm 0,3$$

$$G (\text{CH}_4)_m = 0,10 \pm 0,03$$

$$G (\text{C}_2\text{H}_6)_m = 0,06 \pm 0,03$$

et $G_{\text{cis}} (\text{CH}_3\text{NO})_{2m} = 0,52 \pm 0,05$ (sans post-effet).

Pour l'hydrogène et l'oxyde de carbone, les valeurs de CUNDALL et les nôtres sont à peu près les mêmes (les valeurs de COREY sont relativement faibles).

$$G (\text{H}_2)_m = 0,24 \pm 0,03$$

$$G (\text{CO})_m = 0,27 \pm 0,04$$

En ce qui concerne le post-effet, CUNDALL et ses collaborateurs ne l'ont pas trouvé (colonnes f) et g) aussi élevé que nous (colonnes a) et b)), particulièrement pour CO_2 et N_2O . Cependant, avec le rayonnement γ du cobalt 60, ces auteurs ont trouvé des rendements élevés et à peu près égaux entre eux de CO_2 [$G (\text{CO}_2) + 0,67 \pm 0,11$] et de N_2O [$G (\text{N}_2\text{O}) = 0,62 \pm 0,12$]. Cette différence s'explique selon nous par l'existence d'un dégazage probable du nitrométhane liquide irradié dans le cas de CUNDALL et coll., alors que dans nos conditions, ce dégazage ne peut se produire (ampoules complètement remplies de liquide). C'est probablement à cause de cela que CUNDALL et coll. ont trouvé :

- après le post-effet une légère augmentation du rendement NO [$G (\text{NO}) = 0,35$ contre $G (\text{NO}) = 0,44$ à 5 h après l'irradiation], qui pourrait être due par exemple à la réaction entre CH_3NO et NO_2 , productrice de NO et de nitrométhane :



- un temps de post-effet qui dure seulement 5 heures au lieu de 20 heures comme nous l'avons observé. Néanmoins les résultats de CUNDALL comme les nôtres montrent clairement l'effet du séjour après irradiation : Tandis que $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ diminue, N_2 , CO_2 et N_2O sont formés lentement pendant le post-effet ; pour CO_2 et N_2O , leur valeur de rendement à la fin du post-effet ont à peu près les mêmes valeurs (colonnes a, b, e, g) comme nous l'avons constaté dans le cas de la photolyse (voir le chapitre V).

B) Bilan de masse.

a) Nos résultats sans post-effet du tableau I, colonne a), permettent de calculer les rendements globaux exprimés en atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, constituant les produits finaux de la radiolyse du nitrométhane.

$$G(C) = 4,53 \pm 0,78 \quad ; \quad G(H) = 11,37 \pm 1,9$$

$$G(N) = 3,00 \pm 0,41 \quad ; \quad G(O) = 6,00 \pm 0,91$$

En prenant l'indice 1 pour le carbone, la formule globale devient :

$$C_{1,00 \pm 0,17} \quad H_{2,52 \pm 0,42} \quad N_{0,67 \pm 0,10} \quad O_{1,34 \pm 0,22}$$

Si l'on considère qu'il ne manque ni carbone ni hydrogène (et tenant compte des marges d'erreur), on constate un défaut en azote et en oxygène.

b) Les rendements globaux en éléments C, H, N, O, calculés à partir de nos résultats après post-effet (tableau I, colonne b)) sont les suivants :

$$G(C) = 3,95 \pm 0,78 \quad ; \quad G(H) = 8,1 \pm 1,50$$

$$G(N) = 3,39 \pm 0,28 \quad ; \quad G(O) = 5,91 \pm 0,94$$

En prenant toujours l'indice 1 pour le carbone, la formule globale est alors :

$$C_{1,00 \pm 0,17} \quad H_{2,18 \pm 0,48} \quad N_{0,85 \pm 0,07} \quad O_{1,50 \pm 0,24}$$

c) Les résultats de CUNDALL obtenus avec le rayonnement γ de cobalt 60 (tableau I, colonne e)) donnent :

$$G(C) = 3,51 \quad ; \quad G(H) = 7,70$$

$$G(N) = 5,01 \quad ; \quad G(O) = 5,94$$

Si l'on considère que l'azote est intégralement dosé, on constate un défaut en carbone, hydrogène et oxygène.

En prenant l'indice 1 pour l'azote, la formule globale s'écrit :

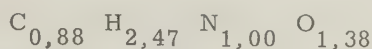
$$C_{0,72} \quad H_{1,54} \quad N_{1,00} \quad O_{1,19}$$

d) Les rendements globaux des éléments C, H, N, O, calculés à partir des résultats sans post-effet de CUNDALL obtenus avec l'accélérateur (tableau I, colonne f)) sont les suivants :

$$G(C) = 3,25 \quad ; \quad G(H) = 9,12$$

$$G(N) = 3,69 \quad ; \quad G(O) = 5,10$$

ce qui correspond à la formule globale (en prenant l'indice 1 pour l'azote) :

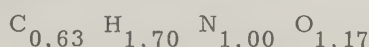


Les rendements du post-effet de CUNDALL (obtenus avec l'accélérateur, tableau I, colonne g)) donnent :

$$G(C) = 2,64 \quad ; \quad G(H) = 7,13$$

$$G(N) = 4,19 \quad ; \quad G(O) = 4,89$$

La formule globale devient :



e) Les rendements globaux des éléments C, H, N, O, calculés à partir des résultats de COREY ont comme valeurs :

$$G(C) = 4,69 \quad ; \quad G(H) = 11,46$$

$$G(N) = 2,69 \quad ; \quad G(O) = 5,87$$

En prenant l'indice 1 pour le carbone, la formule globale est alors :



En ce qui concerne les résultats de PASZYC, en raison du défaut de dosage de plusieurs produits formés en quantités importantes tels que CH_3ONO , $(CH_3NO)_2$, N_2O , CO , on renoncera à établir le bilan de masse.

D'après les calculs ci-dessus, nous constatons que nos bilans de masse ainsi que ceux des autres chercheurs ne sont pas équilibrés. Il est fort probable qu'il existe un ou plusieurs produits que nous n'avons pas dosés lors de la radiolyse du nitrométhane.

En se basant sur les rendements globaux exprimés en atomes de carbone calculés à partir des résultats des différents chercheurs, le rendement moyen de disparition de nitrométhane, $G(-CH_3NO_2)$ est égal à $3,76 \pm 1,12$. Par contre, si l'on se base sur les rendements globaux en atomes d'azote obtenus par différents chercheurs, le rendement moyen de disparition de nitrométhane devient alors $G(-CH_3NO_2) = 3,49 \pm 1,52$. Ces considérations nous amènent à la conclusion que le rendement de décomposition du nitrométhane (pour donner lieu à la formation des produits finaux) a comme valeur :

$$G(-CH_3NO_2) = 3,6 \pm 1,3$$

C) Comparaison des résultats de photolyse et de radiolyse.

C'est dans l'espoir de trouver certaines hypothèses concernant les processus primaires radiolytiques du nitrométhane que nous allons comparer les résultats obtenus d'une part par photolyse ($h\nu \approx 5$ eV) et d'autre part par la radiolyse avec le rayonnement γ du cobalt 60, ayant une énergie d'environ 1,3 MeV. Le tableau II résume tous nos résultats de photolyse et de radiolyse du nitrométhane liquide pur, à la température ambiante. Les valeurs mentionnées dans les colonnes a) et b) (Tableau II) sont les rendements quantiques sans et avec post-effet (Chapitre V), tandis que les colonnes c) et d) rapportent les rendements (molécules par 100 eV) sans et avec post-effet de la radiolyse.

TABLEAU II.

Rendement des produits formés dans le nitrométhane par photolyse à 254 nm et par radiolyse γ .

Produits	Photolyse Rendements quantiques		Radiolyse Rendements G (pour 100 eV)	
	a) sans P.E. *	b) avec P.E. *	c) sans P.E. *	d) avec P.E. *
HCHO	0,034	0,034	1,8	1,6
CH ₃ ONO	0,145	0,144	1,1	1,1
(CH ₃ NO) ₂	0,0185	0,0014	0,51	0,12
H ₂	0,0008	0,0008	0,25	0,24
CO	0,0007	0,0007	0,27	0,27
NO	0,0048	Trace	0,46	0,19
N ₂	0,0057	0,0226	0,12	0,46
CO ₂	0,0011	0,0104	0,08	0,47
N ₂ O	0,0021	0,0105	0,09	0,47
CH ₄	0,0010	0,0010	0,13	0,13
C ₂ H ₆	Trace	Trace	0,06	0,06

*) P.E. = post-effet.

TABLEAU III

Photolyse et radiolyse du nitrométhane. Rendements relatifs rapportés à ϕ (CH_3ONO) =
G (CH_3ONO) = 1

Produits	CH_3NO_2 photolysé		CH_3NO_2 radiolysé	
	a) sans P.E. *	b) après P.E. *	c) sans P.E. *	d) après P.E. *
HCHO	0,235	0,235	1,635	1,455
CH_3ONO	1,000	1,000	1,000	1,000
$(\text{CH}_3\text{NO})_2$	0,128	0,010	0,463	0,109
H_2	0,006	0,006	0,227	0,218
CO	0,005	0,005	0,245	0,245
NO	0,033	Trace	0,418	0,173
N_2	0,040	0,156	0,109	0,418
CO_2	0,008	0,072	0,073	0,427
N_2O	0,014	0,072	0,082	0,427
CH_4	0,007	0,007	0,118	0,118
C_2H_6	Trace	Trace	0,055	0,055

*) P.E. = post-effet.

TABLEAU IV

Photolyse et radiolyse du nitrométhane - Rendements relatifs des produits subissant le "post-effet" (P.E), normalisés par rapport à ϕ (CH_3NO)₂ et à G (CH_3NO)₂

Produits	CH_3NO_2 photolysé		CH_3NO_2 radiolysé	
	sans P.E. *	après P.E. *	sans P.E. *	après P.E. *
$(\text{CH}_3\text{NO})_2$	1,00	0,08	1,00	0,24
NO	0,27	0,00	0,90	0,37
N_2	0,31	1,22	0,24	0,90
CO_2	0,06	0,62	0,16	0,92
N_2O	0,11	0,62	0,18	0,92

*) P.E. = post-effet.

Afin de rendre la comparaison aisée, les rendements photolytiques et radiolytiques ont été normalisés en prenant pour unité arbitraire

$$\phi_{\text{CH}_3\text{ONO}} = G(\text{CH}_3\text{ONO}) = 1$$

Ce choix du rendement de nitrite de méthyle, CH_3ONO , est fait pour plusieurs raisons :

- En photolyse comme en radiolyse, ce produit ne subit pas l'influence du post-effet.
- Nos valeurs de rendement de ce produit sont en bon accord avec celles des autres chercheurs (voir le tableau I et le chapitre V).
- On peut considérer que ce composé s'est formé dans les cages (photolyse) ou dans les grappes (radiolyse) par la recombinaison entre les radicaux CH_3 et NO_2 provenant de la réaction (1).

Le tableau III (page 99) rapporte toutes les valeurs obtenues après la normalisation que nous avons mentionnées ci-dessus. Les indices a, b, c, d, gardent toujours les mêmes significations que dans le cas du tableau II.

- Bien que la photolyse et la radiolyse du nitrométhane donnent lieu à la formation des mêmes produits, les rendements relatifs de ces derniers sont plus élevés en radiolyse qu'en photolyse. Ceci est en contradiction avec la conclusion de CUNDALL, selon laquelle les pourcentages des produits formés sont les mêmes dans les deux cas.
- En photolyse, les quantités de CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 sont négligeables, par contre, elles sont notables en radiolyse.

Cette comparaison fait penser qu'en dehors de la rupture de la liaison C-N du nitrométhane, il existe d'autres processus primaires (ionique, intramoléculaire) qui devront être envisagés dans le cas de la radiolyse.

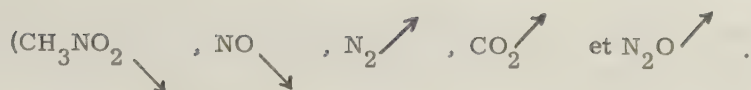
Les rendements relatifs de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, NO , N_2 , CO_2 et NO_2 qui subissent des variations importantes au cours du post-effet, ont été rassemblés dans le tableau IV (page 99) en prenant le rendement de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ sans post-effet comme unité de comparaison

$$\phi_{(\text{CH}_3\text{NO})_2} = G(\text{CH}_3\text{NO})_2 = 1$$

Ce choix est basé sur le fait que le rendement de ce produit sans post-effet est en bon accord avec ceux donnés par les autres chercheurs et que sa formation reste linéaire en fonction du temps d'irradiation ou d'illumination.

Les résultats du tableau IV le montrent :

- Dans les deux cas, $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, N_2 , NO , CO_2 et N_2O évoluent respectivement de la même manière après l'irradiation :



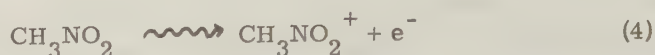
- A l'exception de NO, la proportion relative de ces produits est sensiblement la même ce qui indique presque certainement les mêmes mécanismes de formation de N_2 , CO_2 et N_2O en photolyse et en radiolyse. Les mécanismes réactionnels formant ces produits seront rappelés dans la discussion à venir (chapitre VI.3.D). En ce qui concerne NO, son comportement particulier nécessitera d'envisager un mécanisme de formation différent afin d'expliquer les quantités importantes de ce produit observées en radiolyse.

D) Mécanismes de décomposition du nitrométhane et de formation des produits.

On admet que la décomposition d'un liquide organique sous rayonnement ionisant est due, en premier lieu, à la formation d'ions et de molécules excitées, et que c'est l'évolution ultérieure de ces espèces transitoires qui conduit à la formation de radicaux libres et enfin de produits stables susceptibles d'être dosés. Le temps pendant lequel cette évolution se poursuit est habituellement très court, de l'ordre de quelques millisecondes, sauf dans le cas de production des radicaux de réactivité particulièrement faible ou de produits susceptibles de réagir entre eux, cas où ce temps peut s'évaluer en minutes ou même en heures (post-effet).

Des études faites par spectrométrie de masse montrent que les réactions entre les ions positifs et les molécules peuvent être extrêmement rapides, et pour un ion donné dans la phase liquide, en raison de la proximité des molécules, elles auront lieu lors des premières collisions suivant l'acte d'ionisation, c'est-à-dire dans un temps inférieur à 10^{-11} secondes. Les électrons formés en même temps que les ions positifs vont parcourir une certaine distance dans le milieu en perdant leur énergie par ionisation et excitation d'autres molécules. Ils sont finalement, soit solvatés par le milieu, soit captés dans un processus résonnant par une molécule qui peut se décomposer ensuite pour donner des ions négatifs. En général, la distance moyenne parcourue par les électrons dépend des propriétés du milieu, des potentiels d'ionisation et d'excitation des molécules, etc..., et la force coulombienne entre les électrons solvatés (ou les ions négatifs) et leurs partenaires positifs dépend aussi du milieu, en particulier de sa constante diélectrique. La grandeur de cette attraction d'une part et l'action inverse de l'agitation thermique d'autre part, ainsi que les mobilités des ions dans le milieu, déterminent la vitesse de recombinaison de ces derniers. En général, les ions se divisent en deux groupes : ceux pour lesquels, vers la fin du ralentissement de l'électron, la force d'attraction électrostatique est beaucoup plus grande que l'influence de l'agitation thermique, et qui par conséquent se recombinent très rapidement, en moins de 10^{-10} secondes ; et ceux qui sont trop séparés pour que l'attraction électrostatique puisse influencer leurs mouvements de diffusion. Ces derniers sont en général solvatés et leurs partenaires positifs sont fréquemment des molécules protonées du solvant ; leur durée de vie en absence de capteurs pourrait être de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de microsecondes. De plus, certains des ions excités qui, en phase gazeuse, se décomposent pour donner les ions les plus simples, peuvent être rapidement désexcités par collision dans le milieu liquide et par conséquent il ne peut plus y avoir de similarité de comportement entre les deux phases.

Le premier acte d'ionisation dans le nitrométhane liquide serait, en négligeant la complexité des états énergétiques :



Le solvant étant un capteur très efficace d'électrons [6] [7], on aura la formation rapide de l'ion négatif CH_3NO_2^- relativement stable (sa durée de vie en solution aqueuse et à la température ambiante est de l'ordre de quelques millisecondes [7] :



L'ion positif réagira probablement selon :



cette dernière réaction permet d'expliquer la formation du radical CH_2NO_2 que CHACHATY [8] et TROFIMOV [9] ont identifié au cours d'une étude par résonance paramagnétique électronique de la radiolyse du nitrométhane à 77 K.

L'excitation directe et la recombinaison des ions positifs et négatifs doivent conduire à la formation de molécules excitées :

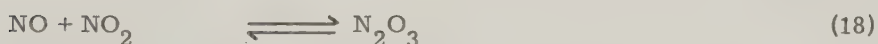
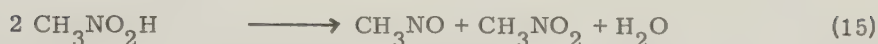
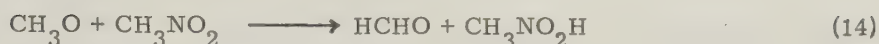
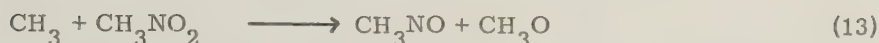
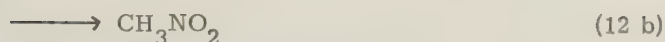


Les états énergétiques dans lesquels ces molécules sont produites ne sont pas connus. Cependant, nous n'avons pas trouvé d'indication qui nous permette de conclure que ces molécules se décomposent autrement qu'en radicaux CH_3 et NO_2 , à l'exception du processus suivant :

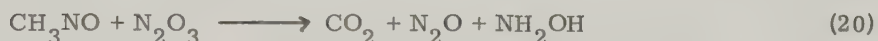
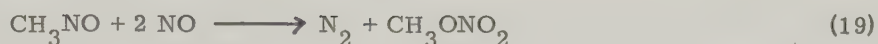


qui sera proposé pour expliquer les faibles quantités d'hydrogène trouvées dans la radiolyse.

Le comportement chimique des radicaux CH_3 et NO_2 dans le nitrométhane a été discuté au sujet de la photolyse (chapitre V) et d'autre part, en raison de la similarité du post-effet sur les produits $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, N_2 , NO , CO_2 , N_2O en photolyse et en radiolyse, la partie du mécanisme réactionnel correspondant peut être reproduite sans changement. Rappelons les réactions principales :



et les réactions du post-effet :



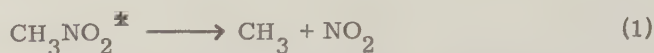
L'étude de la photolyse du nitrométhane nous a fourni de nombreux renseignements en ce qui concerne le mécanisme de formation et de disparition d'un certain nombre de produits, cependant, il nous reste à résoudre les problèmes importants suivants :

- Les proportions relatives des produits (en prenant le rendement de CH_3ONO comme unité de comparaison - tableau III) sont plus élevées en radiolyse qu'en photolyse ;
- La nature et les quantités des provenant du processus ionique et intramoléculaire ;
- Déterminer l'importance de ces deux derniers processus dans la radiolyse du nitrométhane.

Une remarque s'impose avant de proposer les mécanismes réactionnels susceptibles d'apporter réponse à ces questions. En effet, en photolyse, le nitrosométhane est formé à partir de la réaction (13) d'une part et de la réaction (14) suivie de (15) d'autre part. On peut considérer par conséquent que l'origine de sa formation est due à la capture du radical méthyle par le nitrométhane. Autrement dit, le rendement de ce produit est lié à la fraction de CH_3 échappé, par diffusion thermique, à la recombinaison avec son partenaire, le radical NO_2 , suivant la réaction (12 a) et (12 b), et : $1 \text{CH}_3 \text{échappé} \longrightarrow 1,5 \text{CH}_3\text{NO}$. Le même raisonnement s'applique au cas du formaldéhyde formé à partir de la réaction (14) :

$1 \text{CH}_3 \text{échappé} \longrightarrow 1 \text{HCHO}$. Le rapport entre les rendements de CH_3ONO et de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$, par exemple, est donc lié au rapport entre les radicaux méthyles recombinés suivant les réactions (12 a), (12 b) et ceux captés par le nitrométhane, réaction (13).

Admettons qu'en radiolyse une partie importante des molécules excitées de nitrométhane se décompose de la même manière qu'en photolyse suivant la réaction (1) :



et que le comportement de ces radicaux soit le même dans les deux cas ; tenant compte de la remarque précédente, les rendements en nitrosométhane dimère et en formaldéhyde provenant du processus radicalaire, seront, hors post-effet :

$$G(\text{CH}_3\text{NO})_2 \text{ radicalaire} = 0,14 ; G(\text{HCHO})_{\text{radicalaire}} = 0,26$$

Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles tirées de l'expérience [$G(\text{CH}_3\text{NO})_2 = 0,51$; $G(\text{HCHO}) = 1,8$]. Ceci nous amène à conclure qu'il y a en radiolyse une deuxième source importante de nitrosométhane et de formaldéhyde.

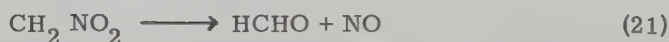
a) Formation de CH_3NO , NO et HCHO par le processus ionique.

Les réactions (4), (6) et (9) conduisent à la formation du radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$ qui disparaît suivant la réaction (15). Le rendement de nitrosométhane dimère formé par le processus ionique est égal alors à la différence entre le rendement mesuré, $G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{mes}}$, et celui provenant du processus radicalaire, G_{rad}

$$G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{ionique}} = G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{mes}} - G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{rad}}$$

$$G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{ionique}} = 0,51 - 0,14 = 0,37$$

D'autre part, les réactions (4) et (6) conduisent en même temps à la formation du radical CH_2NO_2 . Au cours d'une étude de la pyrolyse du nitrométhane en phase vapeur, COT-TRELL et ses collaborateurs [10] ont proposé la réaction (21) comme mode de disparition de ce radical afin d'expliquer la formation de formaldéhyde et de NO



L'étude de la photolyse du nitrométhane liquide (chapitre V) permet d'écarter, dans ce cas, l'existence de ce radical. Ceci n'est pas le cas en radiolyse [8] [9]. La réaction (21) explique ainsi les rendements élevés de formaldéhyde et de NO dans la radiolyse du nitrométhane.

Les réactions (6), (9) et (15) permettent de calculer le rendement de formaldéhyde, $G(\text{HCHO})_{\text{ionique}}$, à partir de $G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{ionique}}$ mentionné ci-dessus.

$$G(\text{HCHO})_{\text{ionique}} = 2 G(\text{CH}_3\text{NO})_{\text{ionique}} = 4 G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{ionique}}$$

On aura donc

$$G(\text{HCHO})_{\text{ionique}} = 4 \times 0,37 = 1,48$$

Le rendement total de formaldéhyde est alors de

$$G(\text{HCHO})_{\text{total}} = G(\text{HCHO})_{\text{rad}} + G(\text{HCHO})_{\text{ionique}}$$

$$G(\text{HCHO})_{\text{total}} = 0,26 + 1,48 = 1,74$$

Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement : $G(\text{HCHO}) = 1,8 \pm 0,3$.

Quant à NO, on ne peut pas faire de calcul semblable à celui relatif au formaldéhyde, car une fois formé, NO reste en équilibre avec NO_2 et N_2O_3 suivant la réaction (18) ou bien il réagit lentement avec le nitrosométhane suivant la réaction (19) pendant le post-effet.

Enfin, si l'on admet que la réaction ionique (8) conduit à la formation des molécules excitées de nitrométhane dont le comportement est analogue à celui des molécules produites par excitation directe, les quantités de produits finaux qui en sont issues sont déjà incluses dans les rendements radicalaires. Ainsi à partir des réactions (12 a), (13), (14), (15) et en ne tenant pas compte de la réaction (12 B) qui redonne le nitrométhane, on déduit :

$$\begin{aligned} G(-\text{CH}_3\text{NO}_2)_{\text{rad}} &= G(\text{CH}_3\text{ONO}) + \frac{2}{3} G(\text{CH}_3\text{NO})_{\text{rad}} \\ &= G(\text{CH}_3\text{ONO}) + \frac{1}{3} G(\text{CH}_3\text{NO})_{2\text{rad}} \end{aligned}$$

$$G(-\text{CH}_3\text{NO}_2)_{\text{rad}} = 1,10 + 0,05 = 1,15$$

Pour le processus purement ionique, la réaction (6) permet d'écrire :

$$G(-\text{CH}_3\text{NO}_2)_{\text{ionique}} = G(\text{HCHO})_{\text{ionique}} = 1,48$$

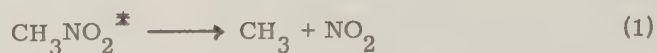
A partir de ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Dans la radiolyse du nitrométhane, les processus ionique et radicalaire ont approximativement la même importance.
- Les proportions relatives des produits HCHO, $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ et NO (en prenant les rendements de CH_3ONO comme unité de comparaison - tableau III) sont plus élevées en radiolyse qu'en photolyse.

En ce qui concerne N_2 , CO_2 et N_2O , formés au cours du post-effet, les réactions (18), (19) et (20) montrent que les quantités de ces produits dépendent de celles de $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ et NO, ce qui explique les proportions plus élevées de ces produits en radiolyse.

b) Formation de l'hydrogène par le processus intramoléculaire.

En pyrolyse, en photolyse ou en radiolyse du nitrométhane, la plupart des chercheurs ont proposé la réaction (1) comme acte primaire de la décomposition de ce produit :



Cependant il est difficile de comprendre comment ces radicaux peuvent amener à la formation d'hydrogène. Le rendement de ce produit est négligeable en photolyse, par contre il ne l'est plus en radiolyse [$G(\text{H}_2) = 0,25$]. Il nous semble nécessaire soit d'invoquer les processus



soit de supposer la décomposition du radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}$ suivant la réaction (24) :



cette dernière réaction paraît improbable car nous avons constaté que [6] la capture des atomes d'hydrogène par le nitrométhane dans les solutions aqueuses à pH = 7 réduit le rendement d'hydrogène de la valeur $G(\text{H}_2) = 1,0$ à $G(\text{H}_2) = 0,45$ (rendement moléculaire provenant de l'eau seule) alors que l'intervention de la réaction (24) donnerait une valeur intermédiaire. Cette capture efficace des atomes d'hydrogène par le nitrométhane suivie de la disparition du produit radicalaire sans formation d'hydrogène est un argument supplémentaire contre la production d'hydrogène par l'intermédiaire des réactions (22) + (23). Un tel mécanisme peut être toutefois retenu dans les cas où les atomes d'hydrogène provenant de la réaction (22) possèderaient une énergie cinétique importante, c'est-à-dire, seraient des atomes chauds.

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons irradié un mélange contenant 50 % CH_3NO_2 et 50 % CD_3NO_2 (la pureté isotopique du produit deutéré était de l'ordre de 92 %). La répartition isotopique de l'hydrogène moléculaire produit est alors la suivante :

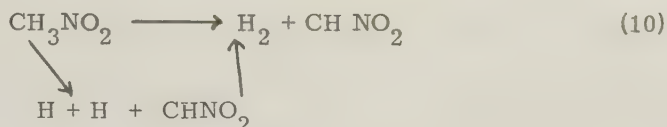
$$\text{H}_2 = 51,8 \%$$

$$\text{D}_2 = 28,8 \%$$

$$\text{HD} = 19,4 \%$$

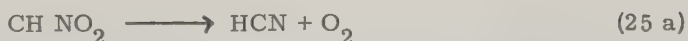
Ces résultats nous montrent qu'il existe un effet isotopique important sur le rendement d'hydrogène et de deutérium et que l'hydrogène trouvé dans le nitrométhane radiolysé s'est formé par un

processus intramoléculaire suivant la réaction (10). Ce processus, demandant en même temps la rupture de deux liaisons C - H, paraît difficilement concevable. Mais on peut imaginer le schéma suivant :



chaque rupture de la liaison C - H demande environ 100 kcal/mole, mais la recombinaison de deux atomes d'hydrogène pour donner une molécule d'hydrogène libère une énergie de l'ordre de 104 kcal/mole [11]. Il en résulte que les enthalpies des réactions (10) et (22) doivent être sensiblement du même ordre de grandeur et sans doute beaucoup plus élevées que celles de la réaction (1) (l'énergie de la liaison C - N du nitrométhane étant de l'ordre de 53 kcal/mole [10]) ; ce qui explique le faible rendement d'hydrogène dans le nitrométhane radiolysé et sa présence à l'état de traces dans le cas de la photolyse.

Les réactions possibles de disparition de l'espèce CH NO₂ provenant de la réaction (10) seraient :



L'absence d'oxygène parmi les produits finaux permet d'éliminer la réaction (25 a) de nos considérations.

La réaction (25 b) serait suivie probablement par :



Bref, si la réaction (10) est suivie de (25 b) + (26), elle donnera une quantité d'hydrogène deux fois plus élevée que celle de CO ; par contre si elle est suivie par la réaction (25 c), on aura des quantités égales d'hydrogène et de CO. COREY a trouvé des rendements à peu près équivalents de ces produits :

$$G(\text{H}_2) = 0,17 \quad ; \quad G(\text{CO}) = 0,18$$

avec le nitrométhane purifié, nos valeurs de rendements sont :

$$G(\text{H}_2) = 0,25 \pm 0,03 \quad ; \quad G(\text{CO}) = 0,27 \pm 0,03$$

et avec le nitrométhane non purifié :

$$G(H_2) = 0,23 \pm 0,03 \quad ; \quad G(CO) = 0,25 \pm 0,03$$

CUNDALL et ses collaborateurs ont obtenu des valeurs de rendement de CO légèrement plus élevées que les nôtres et qui varient d'une expérience à l'autre : Dans le cas de la radiolyse classique, ils ont trouvé :

$$G(H_2) = 0,22 \pm 0,04 \quad ; \quad G(CO) = 0,35 \pm 0,10 \quad ,$$

et avec l'accélérateur :

$$\left. \begin{array}{l} G(H_2) = 0,22 \\ G(CO) = 0,31 \end{array} \right\} \text{ sans post-effet}$$

et

$$\left. \begin{array}{l} G(H_2) = 0,24 \\ G(CO) = 0,27 \end{array} \right\} \text{ 5 heures après l'irradiation}$$

Or nous avons constaté que les rendements de ces produits restaient strictement les mêmes avant et après le post-effet. Mises à part les valeurs de rendement d'hydrogène et d'oxyde de carbone trouvées par CUNDALL et ses collaborateurs, les résultats de COREY et les nôtres semblent favoriser la réaction (25 c).

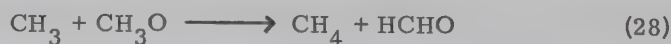
c) Formation du méthane et de l'éthane

En photolyse, le rendement de méthane est très faible ($\phi_{CH_4} = 0,001$), tandis que l'éthane n'a été trouvé qu'à l'état de traces. En radiolyse, les rendements de ces produits sont encore faibles [$G(CH_4) = 0,13$; $G(C_2H_6) = 0,06$]. Néanmoins les proportions relatives de ces produits sont nettement plus élevées en radiolyse. Bien que le méthane ne joue pas un rôle important tant en photolyse qu'en radiolyse, plusieurs chercheurs ont cependant invoqué des hypothèses différentes pour expliquer sa formation.

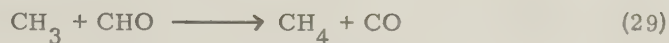
Au cours des études de la photolyse du nitrométhane, NICHOLSON [12] a supposé l'arrachement d'un atome d'hydrogène du nitrométhane par le radical méthyle suivant la réaction (27) :



tandis que REBBERT et SLAGG [13] ont proposé la réaction (28) :

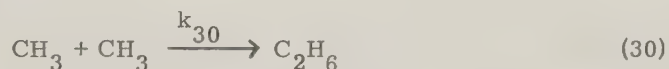


PASZYC [1] pense, lui, que la réaction (27), importante aux températures élevées (pyrolyse), est inefficace à la température ambiante ; pour expliquer la formation du méthane, il a proposé la réaction (29) :



Cependant il n'indique pas l'origine du radical CHO.

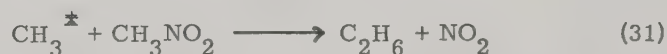
Les résultats de nos précédentes études concernant la photolyse de l'acétone en présence de nitrométhane (Chapitre III) et la photolyse du nitrométhane pur ou en solution aqueuse, à la température ambiante, montrent que le nitrométhane capte efficacement les radicaux CH_3 et CH_3O suivant les réactions (13) et (14), empêchant ainsi la réaction (30) :



de se produire, bien que cette réaction soit très rapide ($k_{30} \approx 6 \text{ à } 7 \cdot 10^{10} \cdot \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [14] [15]. Cette constatation nous permet d'éliminer l'intervention des réactions (28) et (29). L'explication la plus simple est qu'un certain nombre de radicaux méthyle ayant une énergie cinétique élevée (radical chaud, CH_3^*), peuvent arracher un atome d'hydrogène du nitrométhane pour donner lieu à la formation du méthane :



En radiolyse (avec les γ du cobalt 60), l'énergie mise en jeu est beaucoup plus élevée que dans la photolyse ; le nombre des radicaux méthyle chauds est par conséquent plus important, ce qui explique la proportion élevée de méthane en radiolyse. Les mêmes arguments s'appliquent au cas de l'éthane :



à moins que ce composé ne soit produit par la réaction (30) dans les grappes (où la concentration locale en radicaux méthyle peut être élevée).

Enfin, afin d'appuyer les hypothèses proposées ci-dessus, concernant les mécanismes de formation de méthane, d'hydrogène et de CO, nous avons irradié le nitrométhane en présence de benzoquinone et d'éthanol. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

Radiolyse du nitrométhane liquide additionné, ou non, d'éthanol ou de benzoquinone.

Rendements des produits	CH ₃ NO ₂ pur		CH ₃ NO ₂ + 10 ⁻¹ M EtOH		CH ₃ NO ₂ + 4.10 ⁻² M. p- benzoquinone	
	sans P.E. *	après P.E. *	sans P.E. *	après P.E. *	sans P.E. *	après P.E. *
CH ₄	0,13	0,13	0,13	0,14	0,11	0,11
CO	0,27	0,27	0,24	0,24	0,25	0,25
H ₂	0,25	0,25	0,23	0,23	0,24	0,24
NO	0,46	0,19	0,07	≈ 0,01	1,71	0,95
N ₂	0,12	0,46	0,03	0,17	0,71	1,63

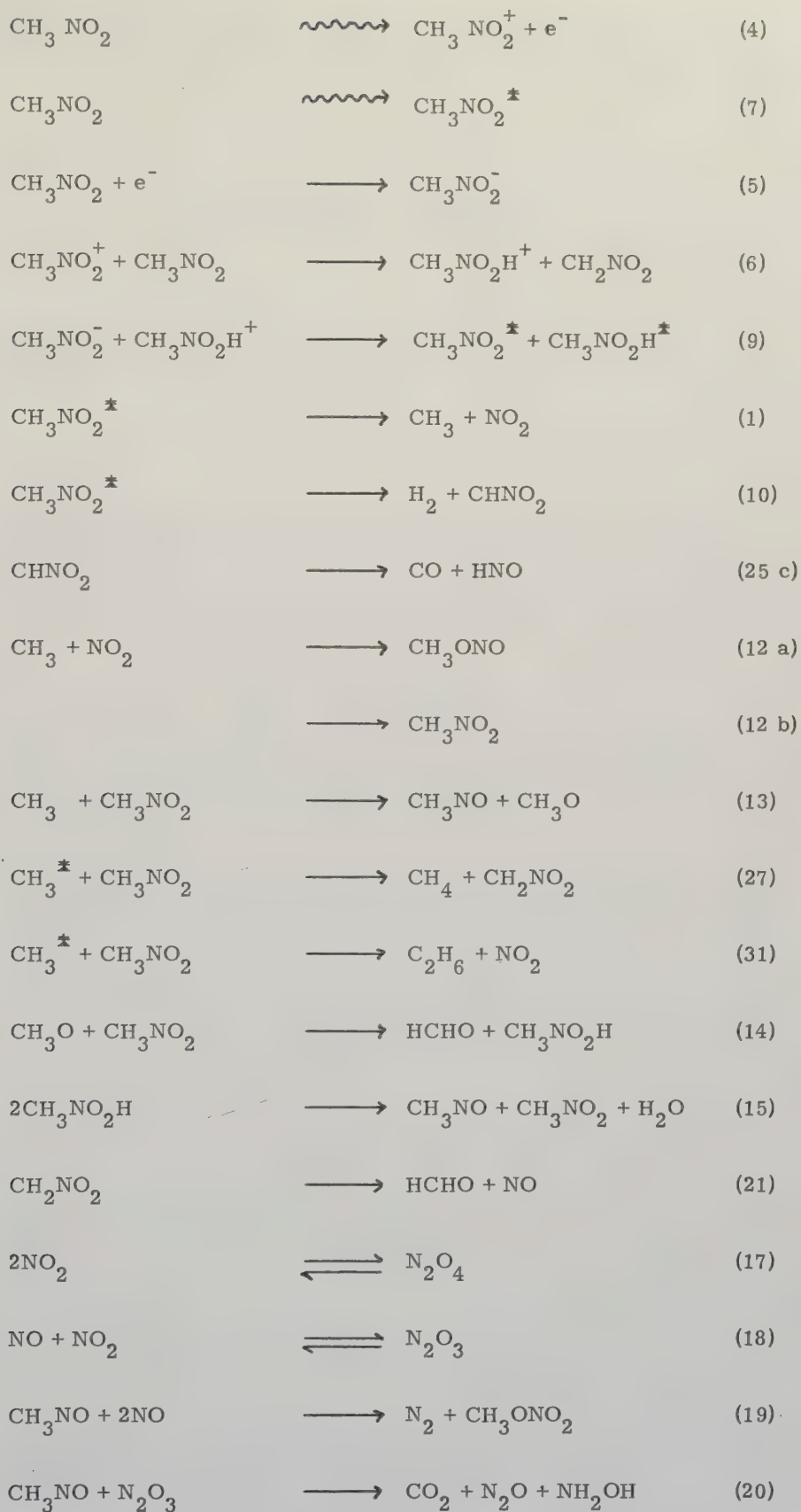
* P.E. = post-effet.

Ces résultats nous montrent que les rendements de méthane, d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont pratiquement indépendants de la présence ou de l'absence des capteurs ajoutés et ne varient pas au cours du post-effet. Par contre, les rendements de NO et de N₂ augmentent en présence de benzoquinone et diminuent en présence d'éthanol ; nous avons aussi remarqué que leur comportement (en ce qui concerne leur formation en fonction du temps d'irradiation et leur évolution pendant le post-effet) est à peu près le même que dans le cas du nitrométhane pur. Ceci semble justifier les mécanismes de formation de ces produits (CH₄, H₂, CO, NO, N₂) que nous avons proposés précédemment.

Les résultats du tableau V nous donnent, en outre, une idée concernant l'influence des capteurs ou des impuretés sur les rendements de produits tels que NO, N₂, et probablement CO₂ et N₂O, dont la formation, lente, est due aux réactions de post-effet. Ceci explique sans doute pourquoi les résultats de tous les chercheurs sont en accord pour la plupart des produits à l'exception de N₂, NO, CO₂ et N₂O.

IV.4. CONCLUSION.

Les processus primaires de décomposition radiolytique du nitrométhane d'une part et les mécanismes de formation et de disparition des produits formés d'autre part, peuvent s'exprimer par le schéma suivant :



Le mécanisme réactionnel est donc beaucoup plus compliqué en radiolyse qu'en photolyse. Les processus ionique et radicalaire ont à peu près la même importance, tandis que le processus intramoléculaire joue un rôle mineur dans la radiolyse du nitrométhane.

En ce qui concerne les rendements de produits, la plupart des chercheurs semblent être d'accord sur les valeurs suivantes :

G (HCHO)	=	1,8 $\pm$ 0,3	
G (CH ₃ ONO)	=	1,2 $\pm$ 0,3	
G (CH ₄)	=	0,10 $\pm$ 0,03	
G (C ₂ H ₆)	=	0,06 $\pm$ 0,03	
G _{cis} (CH ₃ NO) ₂	=	0,52 $\pm$ 0,05	(hors post-effet)
G (H ₂)	=	0,24 $\pm$ 0,03	
G (CO)	=	0,27 $\pm$ 0,4	

Enfin nos résultats obtenus lors de la photolyse et de la radiolyse montrent que les produits : N₂, CO₂ et N₂O dont les précurseurs sont le nitrosométhane et le bioxyde d'azote NO, sont formés par des réactions lentes pendant le post-effet.

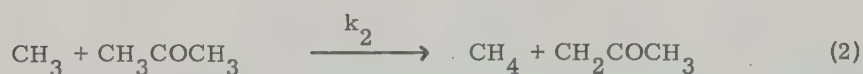
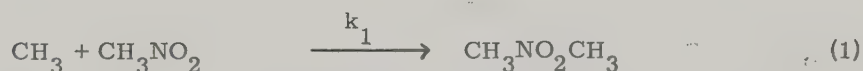
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] PASZYC S.
Photochem. et Photobiol., 1965, 4, 841
- [2] COREY J. L.
Thèse Ph. D. The Ohio State University, 1965
- [3] CUNDALL R. B., LOCKE A. W., TREET G. C.
Livre "The chem. of ionisat and excitat" Proceed of a confer. 21-23 Sept. 1966.
University of Newcastle Upon Tyne p. 131
- [4] ALLEN A. O.
The radiation chem. of water and aqueous solutions, p. 21
- [5] HAISSINSKY M.
La chimie nucléaire et ses applications, Masson et Cie, p. 333
- [6] SUTTON J., TRAN-DINH-SON
J. Chim. Phys., 1967, 64, 688
- [7] ASMUS K. D., HENGLEIN A., BECK G.
Ber. Bun. Phys. Chem., 1966, 70, 459
- [8] CHACHATY C.
J. Chim. Phys., 1965, 62, 728
- [9] TRIFOMOV V. I., CHKHEIDE I. I.
Khimiya Vysokikh Energie, 1966, 1, 466
- [10] COTTRELL T. L., GRAHAM T. E., REID T. T.
Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 584

- [11] COTTRELL T. L.
The strengths of chemical bonds, 2è. édit. London, Butterworths
Sc. Pub., 1958, p. 270
- [12] NICHOLSON A. J. C.
Nature, 1961, 190, 143
- [13] REBBERT R. E., SLAGG N.
Bull. Soc. Chim. Belg., 1962, 71, 709
- [14] GOMER
Trans. Faraday Soc., 1950, 18, 993
- [15] LUCAS, RICE
Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 625.

CONCLUSION GENERALE.

La plupart des chercheurs s'accordent sur le fait que dans la pyrolyse du nitrométhane, le méthane est formé par l'arrachement d'un atome d'hydrogène du nitrométhane par le radical méthyle. Par contre en photolyse et en radiolyse, à cause du faible rendement de méthane formé, le comportement du nitrométhane vis-à-vis de ce radical a été négligé jusqu'à présent. L'étude de la photolyse des solutions aqueuses d'acétone en présence de faibles concentrations de nitrométhane permet de conclure que ce dernier capte efficacement les radicaux méthyles. Cependant, à la température ambiante, cette capture ne donne pas lieu à la formation de méthane, et ce processus est donc différent de celui qui a été observé lors de la pyrolyse. A partir des courbes exprimant les vitesses de formation de méthane et d'éthane en fonction de la concentration de nitrométhane, nous avons déduit les rapports des constantes de vitesse des réactions suivantes à 22 °C :



$$\frac{k_1}{k_2} = 140 \pm 15 \quad ; \quad \frac{k_2^2}{k_3} = (6,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{k_1^2}{k_3} = (12,7 \pm 4,0) \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'étude de la photolyse éclair et continue du nitrométhane en solution aqueuse à la température ambiante montre clairement que le processus primaire de décomposition photolytique du nitrométhane est la rupture de la liaison C - N qui conduit à la formation des radicaux CH_3 et NO_2 . Cette conclusion s'appuie d'une part sur la présence de l'ion NO_2^- comme le plus important des produits finaux et d'autre part, sur l'observation, par photolyse-éclair, des radicaux CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$, formés directement par réaction du radical méthyle sur l'oxygène

ou le nitrométhane. L'intervention du radical méthyle est encore soulignée par l'augmentation constante du méthane à mesure que des concentrations croissantes d'éthanol ou d'isopropanol sont ajoutées à la solution.

Au cours de l'étude de la photolyse du nitrométhane pur en phase liquide, nous avons mesuré les quantités de produits en fonction du temps de photolyse et calculé les rendements quantiques initiaux avant et après le post-effet.

Entre 22 °C et 50 °C, aucune influence de la température sur les rendements de produits n'a été observée.

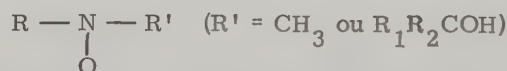
Les produits les plus importants trouvés cinq minutes après la fin d'irradiation sont le nitrite de méthyle, le formaldéhyde, le nitrosométhane dimère et l'ion nitrile NO_2^- . Par contre, après le post-effet, le nitrite de méthyle, le formaldéhyde, l'azote, le protoxyde d'azote, N_2O , et l'anhydrique carbonique sont les produits les plus abondants.

Les composés : N_2 , N_2O et CO_2 , dont les précurseurs sont le nitrosométhane et le bioxyde d'azote, NO , sont formés par des réactions lentes dans les 20 heures qui suivent l'irradiation. L'existence de ce phénomène permet d'expliquer les valeurs intermédiaires du rendement de N_2 , N_2O et CO_2 , données par CUNDALL et ses collaborateurs.

Le bilan de masse basé sur les quantités de produits finaux est bien équilibré et il permet de calculer le rendement quantique de décomposition photolytique du nitrométhane

$$\phi (-\text{CH}_3\text{NO}_2) = 0,22 \pm 0,03$$

Les études de la photolyse du nitrométhane pur ou dilué dans les alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) permettent de conclure que le radical $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$, formé par la capture du radical méthyle par le nitrométhane, se décompose pour donner lieu à la formation du nitrosométhane et du radical CH_3O . Ce dernier cède un atome d'hydrogène au nitrométhane en donnant le formaldéhyde. Quant au nitrosométhane, il peut capter, en milieu alcoolique, les radicaux méthyle et hydroxyalkyles pour former les radicaux nitroxydes de formule générale



A l'aide des renseignements tirés des travaux antérieurs et de nos précédentes études, nous avons pu établir les mécanismes de formation et de disparition des différents produits formés lors de la photolyse du nitrométhane.

Au cours de la radiolyse du nitrométhane pur à la température ambiante par le rayonnement γ du cobalt 60, nous avons étudié la formation des différents produits en fonction du temps d'irradiation et calculé leurs rendements initiaux avant et après le post-effet ; les doses employées étaient de 10 à 100 fois plus faibles que celles des auteurs précédents.

Les rendements de méthane, d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont indépen-

dants de la présence ou de l'absence de capteurs. Par contre, les rendements de bioxyde d'azote, NO, et d'azote augmentent en présence de p-benzoquinone et diminuent en présence d'éthanol.

Le rendement moyen de décomposition radiolytique du nitrométhane, basé sur les quantités de produits finaux, a été calculé à partir des résultats d'autres chercheurs et des nôtres et est :

$$G (-CH_3NO_2) = 3,2 \pm 1,3$$

La comparaison des résultats photolytiques et radiolytiques permet de tirer les conclusions suivantes :

- Bien que la photolyse et la radiolyse du nitrométhane donnent lieu à la formation des mêmes produits, les proportions relatives de ces derniers (en prenant le rendement de nitrite de méthyle comme unité de comparaison) sont plus élevées en radiolyse qu'en photolyse.
- Dans les deux cas, les produits : $(CH_3NO)_2$, N_2 , NO, CO_2 et N_2O ont évolué respectivement de la même manière après l'irradiation : $(CH_3NO)_2$ et NO diminuent tandis que N_2 , CO_2 et N_2O augmentent. A l'exception de NO, la proportion relative de ces produits (en prenant par exemple le rendement de $(CH_3NO)_2$ comme unité de comparaison) est sensiblement la même, ce qui indique très probablement l'existence de mécanismes de formation identiques pour N_2 , CO_2 et N_2O en photolyse et en radiolyse.

Cette comparaison nous permet en outre de calculer les rendements des produits : HCHO, $(CH_3NO)_2$, provenant du processus ionique et de conclure que, dans la radiolyse du nitrométhane, les processus radicalaire et ionique ont à peu près la même importance.

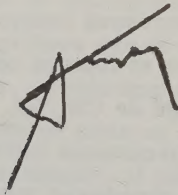
La radiolyse d'un mélange de CH_3NO_2 et de CD_3NO_2 en proportions égales montre que l'hydrogène est formé par un processus intramoléculaire. Cependant, en raison du faible rendement d'hydrogène mesuré, ce processus joue un rôle mineur dans la décomposition radiolytique du nitrométhane.

Enfin, grâce aux renseignements tirés des précédentes études de photolyse, nous avons réussi à établir un mécanisme réactionnel qui permet d'expliquer la formation et la disparition des produits trouvés dans la radiolyse du nitrométhane.

Vu et approuvé

ORSAY, le 18 juin 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke extending to the left.

